



Etude des potentialités du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDT) et de ses dérivés à travers les spectroscopies optiques et vibrationnelles

Sébastien Garreau

► To cite this version:

Sébastien Garreau. Etude des potentialités du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDT) et de ses dérivés à travers les spectroscopies optiques et vibrationnelles. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Nantes, 2000. Français. NNT : . tel-00454085

HAL Id: tel-00454085

<https://theses.hal.science/tel-00454085>

Submitted on 7 Feb 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude des potentialités du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDT) et de ses dérivés à travers les spectroscopies optiques et vibrationnelles

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

présentée

et soutenue publiquement par

Sébastien GARREAU

le 5 octobre 2000, devant le jury ci-dessous :

Président M. CHAUVET Olivier, *professeur • Université de Nantes*
Rapporteurs M. CHEVROT Claude, *professeur • Université de Cergy-Pontoise*
M. LACAZE Pierre-Camille, *professeur • Université Paris VII*
Examineurs Mme DEMOUSTIER-CHAMPAGNE Sophie, *chercheur FNRS • Université*
Catholique de Louvain-la-Neuve
M. FROYER Gérard, *professeur • Université de Nantes*
M. LOUARN Guy, *maître de conférences • ISITEM, Nantes*

Directeurs de thèse : MM. Gérard FROYER et Guy LOUARN

Je remercie très sincèrement le professeur Serge Lefrant de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir donné l'occasion d'y effectuer cette thèse.

Mes plus vifs remerciements vont à mes deux codirecteurs, messieurs Guy Louarn et Gérard Froyer, pour m'avoir guidé et éclairé de leurs précieux conseils tout au long de ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à monsieur le professeur Pierre-Camille Lacaze, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit.

Merci au professeur Claude Chevrot de me faire l'honneur d'être rapporteur de ce manuscrit, et d'avoir engagé une fructueuse collaboration au sujet des dérivés alkoxys.

Un grand merci à madame Sophie Demoustier-Champagne d'avoir bien voulu être membre de mon jury de thèse.

Je remercie Olivier Chauvet d'accepter de faire partie de mon jury, ainsi que pour ses conseils et son aide concernant les expériences de RPE.

Merci également à Jean-Yves Mevellec pour l'aide qu'il m'a apportée tout au long de cette thèse, notamment pour la technique Raman.

Que Jean-Luc Duvail trouve ici l'expression de ma gratitude, pour m'avoir fait découvrir le monde des nanotubes de polymères lors de notre collaboration, et pour sa sympathie.

Je remercie très sincèrement Guy Louarn, enseignant à l'ISITEM, et Sophie Quillard, enseignante à l'IUT de Nantes, de m'avoir permis d'enseigner dans leurs établissements respectifs.

Merci à messieurs Michel Thomas et Jean-Pierre Busnel, de l'Université du Maine, pour leur aide lors des études de RMN et de chromatographie d'exclusion stérique.

Merci également à messieurs Molinié et Palvadeau, du Laboratoire de Chimie du Solide de l'IMN, pour leur aide concernant les études SQUID et Mössbauer.

Je tiens également à remercier tous mes "compagnons de route" passés et présents, pour leur bonne humeur, leur amitié et les indispensables pauses à la cafet : Marc, Marie-Isabelle, Gurvan, Christophe, Murielle, Fabrice, Roman, Jean-Michel, Merouane, Lambang, Elias et Joachim, sans oublier les "chimistes".

J'adresse un grand merci à tous les membres du laboratoire pour leur aide, leurs conseils et leur bonne humeur.

Merci pour tout à mes parents, mes grands-parents, et à Fabienne.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	3
--------------------------	----------

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES POLYTHIOPHENES

INTRODUCTION.....	9
I - LES POLYTHIOPHENES.....	10
II - PROPRIETES DU POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) (PEDT).....	12
<u>II-1 Le monomère.....</u>	12
<i>II-1. 1 Objectifs.....</i>	12
<i>II-1. 2 Synthèse.....</i>	13
<u>II-2 Le PEDT.....</u>	14
<i>II-2. 1 Structure.....</i>	14
<i>II-2. 2 Synthèse.....</i>	14
<i>II-2. 3 Etudes structurales et de dopage.....</i>	16
<i>II-2. 4 Propriétés.....</i>	17
II-2. 4. 1 Conductivité électrique.....	17
II-2. 4. 2 Electrochromie.....	17
II-2. 4. 3 Stabilité - vieillissement.....	18
<i>II-2. 5 Applications technologiques.....</i>	18
II-2. 5. 1 Applications industrielles.....	18
II-2. 5. 2 Applications potentielles.....	19
III - LES DERIVES DU PEDT.....	19
<u>III-1 Les dérivés alkylés.....</u>	19
<u>III-2 Les dérivés alkoxys.....</u>	20
<u>III-3 Copolymères.....</u>	21
CONCLUSION.....	21
BIBLIOGRAPHIE.....	21

CHAPITRE 2 : SYNTHESE ET DOPAGE DU PEDT

INTRODUCTION.....	29
I - GENERALITES.....	29
<u>I-1 Voltammétrie cyclique.....</u>	29
<u>I-2. Montage électrochimique.....</u>	30
II - SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE.....	32
<u>II-1 Le monomère.....</u>	32
<u>II-2 Conditions de synthèse.....</u>	33
<u>II-3 Caractérisation morphologique des films.....</u>	36
III - DOPAGE ELECTROCHIMIQUE.....	37
<u>III-1 Voltammétrie cyclique.....</u>	37
<u>III-2 Absorption optique.....</u>	38
<u>III-3 Diffusion Raman.....</u>	40
<i>III-3. 1 Dispersion en fréquence.....</i>	41
<i>III-3. 2 Etude dans le bleu et le vert.....</i>	43

III-3. 3 Etude dans le rouge et l'infrarouge.....	44
III-4 Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE).....	46
III-5 Corrélation entre ces techniques.....	48
(i) A l'état neutre.....	48
(ii) Première oxydation.....	48
(iii) Deuxième oxydation.....	49
(iv) Dégradation.....	49
IV - ETUDE DU DIMERE : LE BIS-EDT.....	49
IV-1 Synthèse.....	50
IV-2 Caractérisations.....	50
IV-3 Polymérisation et dopage du poly(dimère).....	51
V - POLYMERISATION CHIMIQUE.....	52
V-A Synthèse par oxydation avec FeCl₃.....	52
A. 1 Milieu aqueux.....	52
A. 1. 1 Excès de FeCl ₃	52
A. 1. 2 Proportions stœchiométriques.....	53
A. 1. 3 Dédopage par voie ammoniacale.....	54
A. 2 Milieu organique.....	55
A. 3 Caractérisations des polymères.....	56
V-B Synthèse par polycondensation.....	61
CONCLUSION.....	65
BIBLIOGRAPHIE.....	66

CHAPITRE 3 : ANALYSE VIBRATIONNELLE DU PEDT

INTRODUCTION.....	69
I - THEORIE DES GROUPES – DENOMBREMENT DES MODES.....	69
II - ANALYSE THÉORIQUE – FORMALISME.....	73
II-1 Matrice dynamique interne et cartésienne.....	74
II-2 Optimisation des constantes de force.....	75
II-3 Présentation du modèle.....	75
III - FILIATIONS ET ATTRIBUTIONS.....	77
IV - CALCULS REALISES SUR LE DOPAGE.....	84
V - PROPOSITION D'UN MECANISME DE DOPAGE.....	88
CONCLUSION.....	89
BIBLIOGRAPHIE.....	89

CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE ET ETUDE D'UN DERIVE ALKYLE : LE PEDT-C₁₄

INTRODUCTION.....	93
I - SYNTHÈSE DU 5-TETRADECYLDIOXENO[2,3-C]THIOPHENE, EDT-C₁₄.....	93
I-1 Procédure.....	93
I-2 Caractérisation de l'EDT-C ₁₄	100
II - SYNTHÈSE ET DOPAGE ELECTROCHIMIQUES DU PEDT-C₁₄.....	101
II-1 Polymérisation.....	101
II-2 Etude du dopage.....	104
II-2. 1 Voltammétrie cyclique.....	104

<u>III-1 Synthèse des polymères</u>	143
III-1. 1 Etude par diffusion Raman.....	143
III-1. 2 Etude par absorption infrarouge.....	144
III-1. 3 Etude par absorption optique.....	144
<u>III-2 Etudes in situ</u>	145
III-2. 1 Procédure de dépôt.....	145
III-2. 2 Dopages.....	146
III-2. 2. 1 Absorption optique.....	146
III-2. 2. 2 Diffusion Raman.....	147
CONCLUSION	150
BIBLIOGRAPHIE	150

CHAPITRE 6 : SYNTHÈSE DE NANOFILS DE PEDT

INTRODUCTION	153
I - SYNTHÈSE ET DOPAGE DE FILMS EN MILIEU AQUEUX	154
<u>I-1 Réalisation des solutions</u>	154
<u>I-2 Synthèse électrochimique</u>	155
<u>I-3 Dopage des films</u>	157
I-3. 1 Etude du cyclovoltammogramme.....	157
I-3. 2 Etude en absorption UV-Vis-PIR.....	158
I-3. 3 Etude par diffusion Raman.....	160
I-3. 4 Exploitation des résultats.....	163
I-3. 5 Influence de l'électrolyte.....	164
II - SYNTHÈSE EN MILIEU CONFINE	166
<u>II-1 La méthode template</u>	166
<u>II-2 Synthèse</u>	167
<u>II-3 Synthèse dans des membranes de polycarbonate</u>	169
II-3. 1 Synthèses par cycles.....	169
II-3. 1. 1 Exemple de chronoampérogramme.....	170
II-3. 1. 2 Exemple de cyclovoltammogramme.....	170
II-3. 2 Synthèses à potentiel constant.....	172
<u>II-4 Analyses microscopiques</u>	174
<u>II-5 Caractérisation optique et vibrationnelle</u>	176
II-5. 1 Remarques préliminaires.....	177
II-5. 2 Comparaison entre les formes film et fil.....	177
II-5. 3 Influence du diamètre.....	178
II-5. 4 Influence du mode de synthèse.....	179
II-5. 4. 1 Synthèse par voltammétrie cyclique.....	179
II-5. 4. 2 Synthèse à potentiel constant.....	180
II-5. 4. 3 Discussion.....	181
II-5. 5 Diffusion Raman sur un seul tube.....	182
CONCLUSION	183
BIBLIOGRAPHIE	184
 CONCLUSION GENERALE	 187

ANNEXES.....	191
---------------------	------------

INTRODUCTION

CHAPITRE 1

Chapitre 1

GENERALITES SUR LES POLYTHIOPHENES

INTRODUCTION

Les polymères conducteurs appartiennent à la famille des polymères conjugués, qui se caractérisent par une structure où l'alternance de simples et doubles liaisons facilite les échanges électroniques.

La première observation d'un polymère à propriétés de conduction intrinsèque (PCI) a été réalisée par le Japonais Shirakawa en 1977, lors de l'étude de l'influence du dopage du polyacétylène $(C_2H_2)_n$ par des vapeurs d'halogènes (ref 01). Malheureusement pour les applications technologiques qui furent imaginées, le polyacétylène dopé, donc conducteur, s'est révélé instable et donc inapte à être utilisé industriellement.

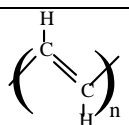
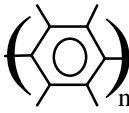
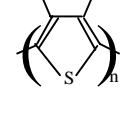
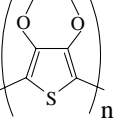
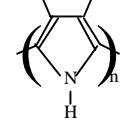
Les chercheurs se sont donc penchés sur le problème, afin de synthétiser des polymères qui soient les plus stables possible, et pouvant facilement être mis en œuvre. C'est ainsi qu'ont été "découverts" les polymères conducteurs (voir tableau page suivante) tels que le polypyrrole $(C_4H_2NH)_n$ (PPy), la polyaniline $(C_6H_4NH)_n$ (PANi), le polythiophène $(C_4H_2S)_n$ (PTh), le polyparaphénylène $(C_6H_4)_n$ (PPP), le polyphénylènevinylène (PPV), le polyvinylcarbazole...

Cependant, ils sont toujours plus ou moins stables, et surtout ils sont le plus souvent insolubles et infusibles, ce qui limite considérablement le champ de leurs applications potentielles.

Néanmoins, ils sont largement utilisés depuis plusieurs années dans certains domaines précis : revêtements antistatiques, primaires anticorrosion, condensateurs, blindage électromagnétique.

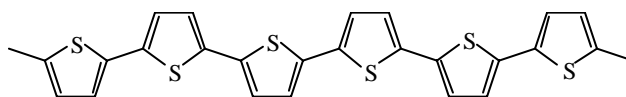
De nouvelles applications sont en cours de développement, comme les tissus chauffants (tissus enduits de polypyrrole), l'utilisation pour le dégivrage électrique des rétroviseurs, les diodes électroluminescentes, et l'utilisation du polypyrrole en tant que support pour aider à la reconnaissance de séquences d'ADN est même envisagée (ref 02).

Il est à noter qu'actuellement l'application pour laquelle la recherche est la plus importante concerne les diodes électroluminescentes.

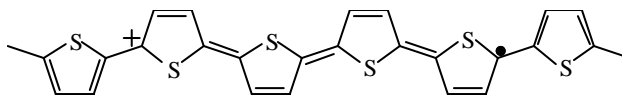
		Conductivité (S/cm)	
polymère		état réduit	état dopé
polyacétylène		10^{-7}	10^5
polyparaphénylène		10^{-15}	500
polythiophène		10^{-11}	500
Polyéthylène-dioxythiophène		10^{-5}	200
polypyrrole		10^{-10}	100

I - LES POLYTHIOPHENES

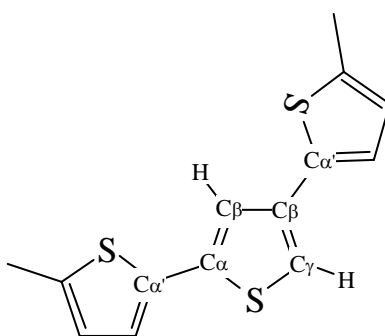
Les polythiophènes peuvent être vus comme des chaînes de carbone sp^2p_z , quelque peu similaires à celles du polyacétylène, dont la structure serait stabilisée par un soufre. La chaîne polymère peut alors être représentée comme l'indique la figure suivante :



Une autre structure électronique possible, non équivalente énergétiquement et connue sous le nom de forme quinoïde, a été proposée par de nombreux auteurs. Cette autre phase est possible en déplaçant la position des liaisons π dans la chaîne. Cette phase moins stable dans l'état neutre semble le devenir dans l'état dopé lors de la création de polarons et bipolarons, principaux porteurs de charge dans ces polymères, et est représentée sur la figure suivante :



Un facteur influençant les propriétés de conduction des polymères est la stéréorégularité de leur squelette. Cette stéréorégularité dans le polythiophène est déterminée par le carbone où a eu lieu l'attaque du radical lors de la polymérisation. Les liaisons dans les composés hétérocycliques de 5 éléments peuvent être effectuées en position α ou β définies sur la figure suivante :



Dans les polythiophènes, la réactivité de la position α est plus grande que celle de la position β . Ainsi, dans le polymère, le couplage des unités thiophènes est essentiellement en position $\alpha\alpha'$. Par contre, des liaisons en position β causent des défauts sur le squelette qui détruisent la linéarité de la chaîne et diminuent la longueur de conjugaison et les propriétés de conduction électrique dans le polymère.

Afin de limiter ce type de défaut et ainsi augmenter la stéréorégularité du polymère, les chimistes ont eu l'idée d'introduire un substituant en position β sur le monomère. Deux nouvelles branches de cette famille ont donc été obtenues : les polyalkylthiophènes et les polyalkoxythiophènes. Cependant, la substitution a aussi introduit de nouveaux défauts de stéréorégularité dans le polymère. Ces différents défauts sont au nombre de trois : couplage "tête à tête", "queue à queue" ou "tête à queue", et sont définis sur la figure I-1.

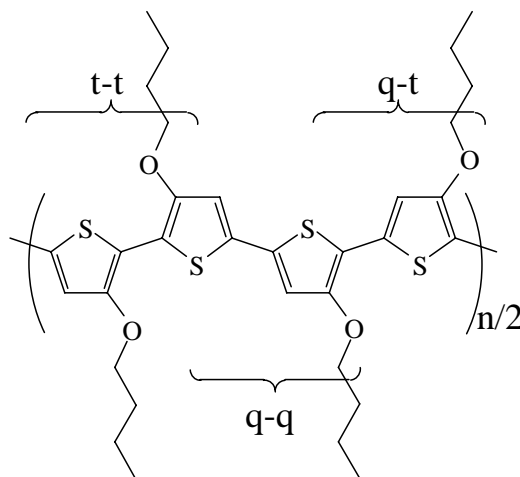


Figure I-1 : Définition des différents défauts de stéréorégularité dans les polythiophènes substitués.

Des études d'absorption optique et de conductivité ont montré que les couplages "tête à tête" et "queue à queue" génèrent une forte diminution de la longueur de conjugaison. De plus, l'introduction d'un substituant peut aussi entraîner des effets stériques absents dans les systèmes non substitués. Ainsi, la substitution a de sérieux effets sur la planéité du squelette et sur le transport électronique intra et inter chaînes. Ceci a inévitablement une forte influence sur la conductivité et sur les propriétés optiques de ces polymères. Effectivement, si la conductivité du polythiophène est de l'ordre de 10 à 50 S/cm, les poly(alkylthiophènes) arrivent à 100 S/cm, alors que les poly(alkoxythiophènes) mono et disubstitués ne dépassent pas 1 S/cm (ref 03).

II - PROPRIETES DU POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) (PEDT)

II-1 Le monomère

II-1.1 Objectifs

Suite aux différentes conclusions tirées de ces diverses observations sur le polythiophène et ses dérivés, il restait à synthétiser un monomère permettant d'atteindre les objectifs suivants :

- Du fait des complètes insolubilité et infusibilité du polythiophène et du polypyrrole, liées en partie aux réactions de réticulation (couplage en position β) des cycles lors de la polymérisation, les recherches se sont portées sur un nouveau polymère, interdisant cette réticulation.

- De plus, en bloquant ces positions β par des substituants comportant des atomes d'oxygène, par exemple, donneurs d'électrons par effet inductif, cela permettrait de stabiliser les charges positives se trouvant le long de la chaîne du polymère dopé.
- Il faut aussi que l'encombrement stérique soit minimal.
- Une utilisation à grande échelle étant visée, la synthèse doit être relativement simple, peu coûteuse, et avoir un rendement le plus élevé possible.

II-1. 2. Synthèse

Cette synthèse fut réalisée par la firme BAYER AG, et plus précisément par Gerhard Heywang et Friedrich Jonas (ref 04).

Ils ont repris une méthode de synthèse reportée auparavant par Gogte et col. (ref 05), reprenant eux-mêmes Guha et Iyer (ref 06), concernant la synthèse d'agents anticancer potentiels, dont le 2,5-dicarboxy-3,4-éthylènedioxythiophène, et ont ajouté une étape pour obtenir l'EDT. Voici la procédure qu'ils ont employée, simplifiée :

Etape 1 : On fait réagir du thiodiglycolate de diéthyle avec de l'oxalate de diéthyle, en présence d'éthanolate de sodium, le tout dans l'éthanol absolu. On obtient alors un cycle thiophène substitué en positions 2 et 5 par un groupement ester (COOEt), et en positions 3 et 4 par une fonction hydroxyle.

Etape 2 : Il reste à former le deuxième cycle. Le dihydroxyde est mis en présence d'un alcane dihalogéné adéquat (laissant ainsi éventuellement le choix du produit final), en l'occurrence le 1,2-dihalogénoéthane qui réagit sur les deux fonctions OH, en formant le cycle et libérant l'acide correspondant, HCl ou HBr.

Etape 3 : La fonction ester est remplacée par une fonction acide, tout d'abord en versant de la soude pour saponifier, puis en hydrolysant par ajout d'acide chlorhydrique.

Etape 4 : Le diacide obtenu est alors décarboxylé en chauffant à 200°C en présence de catalyseur, pour former le monomère souhaité.

Plus tard, d'autres (ref 07) ont publié sensiblement la même synthèse, avec une étape supplémentaire car ils partaient de l'acide thiodiglycolique. Ils utilisaient certains réactifs légèrement différents.

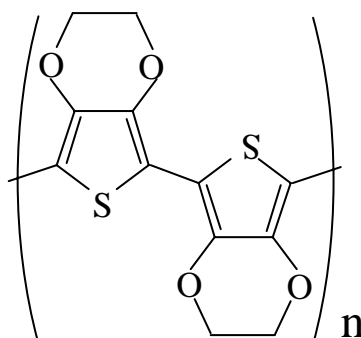
Le produit obtenu est un liquide jaune-orangé pâle, d'odeur assez déplaisante. Sa température de fusion est de 9,7°C, il bout à 225°C, il a une densité de 1,334 g/cm³ et il est peu soluble dans l'eau : 2,1 g/l à 20°C (ref 08).

Il est également intéressant de noter que certaines équipes ont tenté de synthétiser des oligomères de ce produit. Seulement, à cause du faible potentiel d'oxydation, seuls le dimère et le trimère, composés solides, ont été isolés (ref 09, 10). Ce trimère nécessite un stockage sous atmosphère inerte à basse température pour éviter une polymérisation spontanée.

II-2 Le PEDT

II-2. 1 Structure

Le PEDT est donc un polymère polyhétéroaromatique, dérivé du polythiophène. Il présente l'avantage d'éliminer, de par sa structure chimique, toute possibilité de créer les défauts de couplage $\alpha\beta'$ et $\beta\beta'$, et ceux de stéréorégularité décrits précédemment. Sa structure chimique, de formule brute $(C_{12}H_8O_4S_2)_n$, peut être représentée en configuration plane tête - queue de la façon suivante :



Il est opaque (bleu sombre) à l'état neutre, et légèrement coloré (bleu ciel) à l'état dopé (oxydé), et des études par diffraction des rayons X ont mis en évidence son caractère amorphe dans l'état dopé. Il peut être dopé par des accepteurs ou des donneurs d'électrons (dopages p et n respectivement) (ref 07).

II-2. 2 Synthèse

La polymérisation est réalisée par oxydation non réversible du monomère (donc grande réactivité des cations radicaux créés) (ref 11).

Elle peut être effectuée de trois façons différentes :

- **Polymérisation électrochimique** : on obtient un film mince sur l'électrode de travail. C'est cette voie de synthèse que nous avons utilisée pour nos études et elle sera plus largement décrite dans le chapitre 2. Elle peut être réalisée en milieu organique (acétonitrile, benzonitrile ou méthanol) ou en milieu aqueux, avec ou sans présence de surfactant. Ce surfactant permet d'augmenter la solubilité du monomère dans l'eau. Il joue de plus un rôle catalytique dans l'électrosynthèse, et les films ainsi obtenus semblent plus homogènes et plus denses que pour les milieux organiques (ref 12).

- **Polymérisation chimique** : on utilise un agent oxydant le monomère, qui permet de synthétiser le polymère à l'état dopé. Il est alors obtenu sous la forme d'une poudre noire insoluble. L'agent oxydant le plus généralement utilisé est FeCl_3 ; on rencontre également PF_5 et AsF_5 .

De la même façon que précédemment, elle peut être réalisée aussi bien en milieu organique que dans l'eau. Assez peu d'études traitent de cette procédure. Seuls Corradi et Armes ont centré leurs recherches sur la synthèse chimique du PEDT en milieu aqueux, en fonction de l'oxydant utilisé, et du rapport oxydant/monomère (ref 13). Les études récentes montrant la possibilité de synthétiser le PEDT en milieu aqueux (milieu réactionnel industriel idéal) le rendent encore plus attractif (ref 14, 15).

- **Polycondensation déhalogénative** d'un dérivé organométallique du monomère dibromé, catalysée avec un métal de transition. Yamamoto fut le premier à publier cette synthèse, permettant d'obtenir le polymère neutre (ref 16). L'équipe de Claude Chevrot a repris cette synthèse, et il semble qu'ils obtiennent plutôt des oligomères d'EDT (ref 17).

Certains auteurs ont étudié l'influence du contre-ion selon sa taille, en comparant les résultats obtenus avec ClO_4^- , TsO^- , ou le poly(styrène sulfonate), PSS^- (ref 18, 19).

Bien qu'insoluble au sens strict du terme en milieu aqueux, le PEDT préparé chimiquement et dopé par l'acide polystyrène sulfonique (PSS) (figure I-2) conduit à une solution colloïdale en milieu aqueux (stable pendant environ 6 mois à l'abri de la lumière). C'est sous cette forme qu'il est commercialisé (Produit Bayer N°AI 4071, 0,5 % en poids de

PEDT/0,8 % en poids de PSS). Cette "solution aqueuse" bleu sombre se dépose facilement sur presque n'importe quel substrat (ref 20), et forme après évaporation un mince film conducteur, transparent et légèrement bleuté de PEDT/PSS. Signalons cependant le prix encore important à ce jour de ce polymère (2000 marks/kg). Il est maintenant également commercialisé par Aldrich, 65 \$ les 250 g (monomère 36 \$ les 10 g).

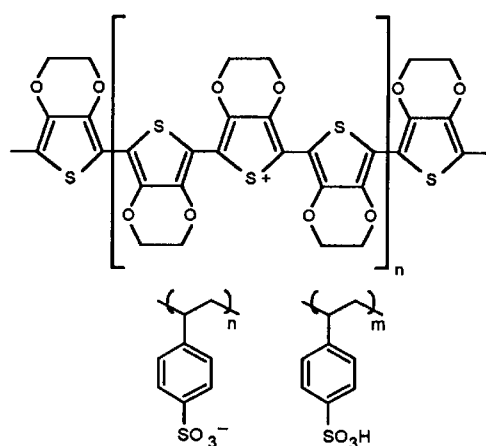


Figure I-2 : PEDT dopé par l'acide polystyrène sulfonique.

II-2. 3 Etudes structurales et de dopage

- Des mesures de comportement thermique et électromagnétique ont été effectuées, sur des films dopés électrochimiquement par différents anions (ref 21). L'ATG montre qu'ils sont stables jusqu'à 150°C. Ensuite, la dégradation est continue, jusqu'à une grosse décomposition vers 390 – 450°C. La susceptibilité de ces films, amorphes, est la somme de susceptibilités de Pauli et de Curie, ce qui signifie : existence de porteurs de charge délocalisés (Pauli), et présence de spins non appariés localisés (Curie). Le MEB montre des films homogènes, et la DRX indique une structure amorphe.

- Le polymère a aussi été étudié en XPS et UPS, essentiellement lorsqu'il est dopé avec PSS⁻, puisque c'est ainsi qu'il est commercialisé par BAYER. Par recoupements avec les études de PSSH et PSSNa, ainsi que par l'étude des films après recuit à 250°C, les pics du soufre et de l'oxygène du polymère ont été déterminés. Il a de plus été montré qu'il existe une ségrégation de phase dans ces films, et que le PSS⁻ se trouve en grande quantité près de la surface (ref 18, 22).

- Il a également été étudié par ellipsométrie, qui, rappelons-le, est une technique indirecte permettant d'obtenir des renseignements sur les propriétés optiques intrinsèques et sur la

structure du produit étudié. Le comportement déduit de ces mesures est celui d'un métal dans le plan du film, et celui d'un diélectrique dans la direction normale à ce plan, indiquant une anisotropie dans ses propriétés (ref 23).

- Une autre étude a également été réalisée, à la fois par XPS et DRX aux petits angles, sur du polymère dopé avec Tos^- (ref 24). Elle a montré qu'il existait des régions cristallines d'une taille d'environ 50 Å. Une maille orthorhombique a même pu être déterminée : l'un des axes est nettement supérieur aux autres, traduisant une anisotropie dans la structure du polymère, et donc très probablement dans les propriétés du polymère, ce qui corrobore les résultats de l'étude précédente. De plus, les anions dopants se trouvent sur des plans distincts.

II-2. 4 Propriétés

II-2. 4. 1 Conductivité électrique

Une des principales propriétés du PEDT est sa grande conductivité : selon la méthode de synthèse (chimique ou électrochimique), elle peut varier de 10 à 400 S/cm pour le polymère dopé. La conductivité la plus élevée est obtenue pour les films électrochimiques. En polymérisation chimique, les conditions de synthèse jouent beaucoup sur la conductivité finale du polymère (ref 13), qui reste néanmoins inférieure d'un ordre de grandeur à celle des films. Des valeurs comparables ont été obtenues sur des échantillons issus de synthèses réalisées en milieu aqueux (Kudoh 30 (ref 15), électrochimique 40 S/cm dans l'eau (ref 25)), ce qui est là encore très intéressant pour l'avenir industriel du polymère.

Différentes études de conductivité et de transport à basse température ont été effectuées, par l'équipe de Heeger à Santa Barbara, en Californie, sur des films électrochimiques dopés par différents anions (ref 26, 27, 28). Il en ressort que, à très basse température, la conductivité est typique d'un comportement de métal désordonné proche de la transition métal-isolant. L'isotropie des mesures de magnétorésistance, due à la structure désordonnée du polymère, confirme ces résultats. De plus, le modèle dit d'interaction-localisation 3D rend bien compte de ce comportement, où la contribution de l'interaction électron – électron est dominante à basse température. Une étude en réflectance menée sur des films électrochimiques dopés par PF_6^- confirme cette "structure" de polymère métallique désordonné (ref 29).

II-2. 4. 2 Electrochromie

Contrairement à la plupart des autres polymères conducteurs, comme le poly(paraphénylène), le poly(paraphénylène vinylène) ou le polypyrrole, le PEDT est opaque à l'état réduit, et il devient transparent quand on le dope, avec une légère persistance bleu ciel. C'est un polymère cathodiquement coloré, comme le poly(isothianaphtène) (ref 30). Ce dernier, pour différentes raisons, étant difficile à utiliser, cette propriété rend donc le PEDT très intéressant pour tout ce qui est montage électrochrome. Pour accentuer ce phénomène, il est également couplé avec des polymères qui se colorent anodiquement (ref 30).

II-2. 4. 3 Stabilité - vieillissement

L'autre grande propriété du PEDT est sa stabilité :

- stabilité dans le temps : la conductivité est identique sur plusieurs années à température ambiante (ref 04).
- stabilité en température : la résistance de surface est inchangée après un stockage de 1000 heures à 120°C (ref 31).
- stabilité électrochimique : une étude réalisée sur des films de PEDT/PSS (polystyrène sulfonate) a montré que l'électrochromie était toujours visible après 12 000 cycles redox (ref 32).

Des études de vieillissement (thermique) ont également été conduites, confirmant sa grande stabilité environnementale (ref 33, 34, 35).

II-2. 5 Applications technologiques

II-2. 5. 1 Applications industrielles

Une méthode pour métalliser des isolants consiste à employer des polymères conducteurs, comme le PEDT, comme électrode de départ en vue d'une électrodéposition ultérieure (ref 36). Ceci est utilisé pour la métallisation des trous de circuits imprimés par dépôt électrolytique de cuivre. Ainsi, il n'est plus besoin de traiter les effluents, contrairement aux méthodes traditionnelles. La couche de polymère conducteur assure la bonne adhésion du cuivre lors du dépôt. Ce procédé à base de PEDT est aujourd'hui mis en œuvre dans 90 installations dans le monde.

Il est également utilisé comme agent antistatique sur les films photographiques. C'est ainsi que la firme AGFA l'utilise depuis plusieurs années, et produit annuellement 100 millions de mètres carrés de films recouverts de PEDT. De plus, l'indépendance de la conductivité du PEDT vis-à-vis de l'humidité de l'air permet d'éviter les conditions draconiennes de fabrication et de conditionnement nécessaires auparavant (ref 37).

II-2. 5. 2 Applications potentielles

Toutes les propriétés de ce polymère le rendent très intéressant pour de multiples applications :

- Il est cyclable entre les états réduit (bleu sombre) et oxydé (transparent, légèrement bleuté), donc il peut servir comme matériau électrochrome (ref 10, 38).
- Le très haut niveau de dopage accessible le rend intéressant comme électrode dans les batteries à base de polymères (ref 39), ou dans des condensateurs solides (ref 15, 40).
- Il peut également servir de matrice pour des biodétecteurs à base d'enzymes (ref 32).
- Le dopage électrochimique augmente son efficacité comme composant de diodes électroluminescentes, où il agit en tant qu'injecteur de trous (ref 20, 41-47).
- On peut également citer comme applications potentielles les photodiodes et appareils photovoltaïques (ref 48), les capteurs (ref 49, 50), la protection anticorrosion (ref 51), les membranes pour la préparation de sources radioactives $4\pi\beta$ (ref 52), les adhésifs (ref 53)...

III - LES DERIVES DU PEDT

Comme nous l'avons vu précédemment, le principal inconvénient du PEDT est son insolubilité. Aussi, comme l'ajout de chaînes alkyles ou alkoxys a permis d'augmenter la solubilité du polythiophène, certaines équipes ont appliqué les mêmes procédures au PEDT.

III-1 Les dérivés alkylés

Les solvants courants solubilisent les dérivés thiophéniques à partir d'un substituant pentyle. Pour savoir ce qu'il en est avec le PEDT, des chaînes alkyles de longueurs différentes lui ont été greffées, en position α de l'oxygène. Les dérivés en C_6 et C_8 , par exemple, sont toujours insolubles. Cependant, les spectres d'absorption optique obtenus lors du dopage montrent deux pics d'absorption dans le visible, ainsi qu'un épaulement à plus haute énergie, indiquant une meilleure régularité des chaînes (ref 54). Même si la synthèse des dérivés en

C₁₂ et en C₁₆ a été rapportée (ref 55), le produit le plus étudié est le PEDT-C₁₄ (ref 56, 57). Ses caractéristiques sont identiques à celles du PEDT-C₈, à savoir :

- meilleure régularité des chaînes que pour le PEDT, observable en absorption optique,
- observation de deux pics de réduction sur les cyclovoltammogrammes obtenus lors de la synthèse pour un seul pic d'oxydation,
- le bas potentiel d'oxydation indique un dopage facile,
- il est stable, comme le PEDT,
- les propriétés électrochromes sont améliorées, par un plus grand contraste entre les états neutre et dopé et par l'aptitude à changer de couleur beaucoup plus rapidement que pour le polymère parent, ce qui le rend donc très intéressant en tant que composant d'appareillage électrochrome (ref 30), qui est sa principale application.

Son grand avantage est sa solubilité dans des solvants comme CHCl₃, CH₂Cl₂ ou le THF. Cependant il convient de noter que, lors de la polymérisation chimique, la fraction soluble récupérée dépend du nombre d'équivalents en agent oxydant. En effet, pour un rapport agent oxydant FeCl₃/monomère égal à 1, il est totalement soluble, alors que lorsque ce rapport atteint 5 il est insoluble (ref 56).

III-2 Les dérivés alkoxys

D'autres dérivés, avec des chaînes alkoxys, ont été synthétisés, essentiellement par l'équipe de Claude Chevrot, du LPME de l'université de Cergy-Pontoise. Ils ont réalisé des monomères EDT-CH₂O-X, avec X : chaînes en C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₆, à partir d'un dérivé intermédiaire EDT-CH₂OH, appelé EDTM (ref 12). Un autre dérivé a été produit, contenant un groupe sulfonate en bout de chaîne, afin de le rendre soluble en milieu aqueux. Il a été appelé EDTS. Malheureusement, son électropolymérisation ne semble donner que des produits solubles, et donc aucun polymère n'est obtenu sur l'électrode. Pour étudier son dopage, il a fallu réaliser un copolymère PEDT/PEDTS (ref 58).

Le dérivé en C₁₄ semble très intéressant comme élément de capteur de NO₂ (ref 59, 60) ; celui comportant un groupement sulfonate, copolymérisé avec l'EDT, donne un matériau échangeur de cations (ref 61). Comme nous le verrons au chapitre 5, l'influence de ces différentes longueurs de chaînes sur les propriétés optiques de ces polymères a été étudiée, sur les produits en C₁₄, C₁₆ et le groupement sulfonate.

D'autres polymères réalisés en changeant la nature des deux cycles sont également étudiés, comme le poly(3,4-propylènedioxythiophène) et ses dérivés (ref 62), ou avec un anneau encore plus grand (ref 63), ou plus récemment le poly(3,4-éthylènedioxypyrrole) (ref 64).

III-3 Copolymères

De nombreuses études ont été publiées sur des copolymères utilisant le PEDT, parfois avec d'autres dérivés du thiophène (ref 65). L'équipe de Roncali, à Angers, étudie les dérivés du tétrathiafulvène (TTF) à faible gap ainsi obtenus (ref 66) ; celle de Reynolds, en Floride, utilise, en plus de la capacité du motif EDT à diminuer le potentiel d'oxydation, son pouvoir électrochrome (ref 67). Swager et ses collaborateurs l'utilisent également pour diminuer le potentiel de polymérisation de copolymères complexant des ions métalliques (ref 68). Enfin, l'équipe de Zotti étudie essentiellement l'électrochimie et les propriétés magnétiques de certains copolymères (ref 69).

CONCLUSION

L'intérêt que dégage le PEDT est grandissant, pour preuve un article récapitulatif à son sujet a été publié récemment (ref 70). Il est de plus en plus utilisé, et de plus en plus d'applications le concernant sont étudiées. Cependant, même si sa structure et ses propriétés ont fait l'objet de nombreuses études, le mécanisme intervenant au cours de son dopage n'a pas été réellement suivi. L'objectif de ce travail est d'étudier ses propriétés optiques, ce qui permettra de suivre l'évolution de la densité électronique le long de la chaîne, et ainsi d'arriver à la proposition d'un mécanisme expliquant les modifications observées.

De plus, le PEDT étant insoluble, il serait intéressant de lui greffer un substituant le rendant soluble, et d'observer son effet sur les propriétés optiques du polymère dérivé obtenu. Ceci constitue la seconde grande partie du présent travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 01 H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1977**, 578-580
02 *Industries et techniques* n°781, **avril 1997**

- 03 M. Leclerc, K. Faïd, *Adv. Mat.* 9, **1997**, 1087-1094
- 04 G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mat.* 4, **1992**, 116-118
- 05 V. N. Gogte, L. G. Shah, B. D. Tilak, K. N. Gadekar, M. B. Sahasrabudhe, *Tetrahedron* 23, **1967**, 2437-2441
- 06 B. H. Iyer, P. C. Guha, *J. Ind. Inst. Sc.* A21, **1938**, 115-118
- 07 Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganäs, *Polymer* 35, **1994**, 1347-1351
- 08 Product Information, trial product AI 4060
- 09 S. Akoudad, J. Roncali, *Synth. Met.* 93, **1998**, 111-114 ; G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Adv. Mat.* 9, **1997**, 795-798
- 10 G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P.J. Steel, *Chem. Mat.* 8, **1996**, 882-889
- 11 M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang and F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.* 369, **1994**, 87-92
- 12 A. Lima, P. Schottland, S. Sadki, C. Chevrot, *Synth. Met.* 93, **1998**, 33-41
- 13 R. Corradi, S. P. Armes, *Synth. Met.* 84, **1997**, 453-454
- 14 N. Sakmeche, J.-J. Aaron, M. Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini, J.-C. Lacroix, P.-C. Lacaze, *Chem. Comm.*, **1996**, 2723-2724
- 15 Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synth. Met.* 98, **1998**, 65-70
- 16 T. Yamamoto, M. Abila, *Synth. Met.* 100, **1999**, 237-239
- 17 F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer and C. Chevrot, soumis à J. Mater. Chem.
- 18 K. Z. Xing, M. Fahlman, X. W. Chen, O. Inganäs, W. R. Salaneck, *Synth. Met.* 89, **1997**, 161-165
- 19 J. C. Gustafsson, B. Liedberg, O. Inganäs, *Solid State Ionics* 69, **1994**, 145-152
- 20 M. Granström, O. Inganäs, *Adv. Mat.* 7, **1995**, 1012-1015
- 21 R. Kiebooms, A. Aleshin, K. Hutchinson, F. Wudl, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 101, **1999**, 436-437
- 22 G. Greczynski, T. Kugler, W. R. Salaneck, *Thin Solid Films* 354, **1999**, 129-135
- 23 L. A. A. Pettersson, F. Carlsson, O. Inganäs, H. Arwin, *Thin Solid Films* 313-314, **1998**, 356-361
- 24 K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, R. Feidenhans'l, *Synth. Met.* 101, **1999**, 561-564
- 25 F. Jonas, G. Heywang, *Electrochimica Acta* 39, **1994**, 1345-1347
- 26 A. Aleshin, R. Kiebooms, R. Menon, F. Wudl, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 56, **1997**, 3659-3663
- 27 A. Aleshin, R. Kiebooms, R. Menon, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 90, **1997**, 61-68
- 28 A. Aleshin, R. Kiebooms, H. Yu, M. Levin, I. Shlimak, *Synth. Met.* 94, **1998**, 157-159

- 29 Y. H. Chang, K. H. Lee, R. Kiebooms, R. Aleshin, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 105, **1999**, 203-206
- 30 S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Chem. Mat.* 10, **1998**, 2101-2108
- 31 F. Jonas, L. Schrader, *Synth. Met.* 41-43, **1991**, 831-836
- 32 H. Yamato, M. Ohwa, W. Wernet, *J. Electroanal. Chem.* 397, **1995**, 163-170
- 33 R. Jolly, S. Pairis, C. Pétrescu, *J. Chim. Phys.* 95, **1998**, 1400-1405
- 34 P. Rannou, M. Nechtschein, *Synth. Met.* 101, **1999**, 474
- 35 I. Winter, C. Reese, J. Hormes, G. Heywang, F. Jonas, *Chemical. Physics* 194, **1995**, 207-213
- 36 D. M. De Leeuw, P. A. Kraakman, P. F. G. Bongaerts, C. M. J. Mutsaers, D. B. M. Klaassen, *Synth. Met.* 66, **1994**, 263-273
- 37 F. Jonas, W. Krafft, B. Muys, *Macromol. Symp.* 100, **1995**, 169-173 ; F. Jonas, J. T. Morrison, *Synth. Met.* 85, **1997**, 1397-1398 ; K. Lerch, F. Jonas, M. Linke, *J. Chim. Phys.* 95, **1998**, 1506-1509
- 38 S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Adv. Mat.* 8, **1996**, 808-811 ; J. R. Reynolds, S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 75, **1996**, 414-415
- 39 J. C. Gustafsson-Carlberg, O. Inganäs, M. R. Andersson, C. Booth, A. Azens and C. G. Granqvist, *Electrochimica Acta* 40, **1995**, 2233-2235 ; G. Appel, R. Mikalo, K. Henkel, A. Oprea, A. Yfantis, I. Paloumpa, D. Schmeißer, *Solid-State Electronics* 44, **2000**, 855-861
- 40 Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synth. Met.* 102, **1999**, 973-974 ; S. Ghosh, O. Inganäs, *Adv. Mat.* 11, **1999**, 1214-1218 ; J. C. Carlberg, O. Inganäs, *J. Electrochem. Soc.* 144, **1997**, L61-L64
- 41 M. Granström, M. Berggren, O. Inganäs, *Science* 267, **1995**, 1479-1481
- 42 J. M. Bharathan, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* 84, **1998**, 3207-3211
- 43 Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 87, **1997**, 171-174
- 44 C. Liedenbaum, Y. Croonen, P. van de Weijer, J. Vleggaar, H. Schoo, *Synth. Met.* 91, **1997**, 109-111
- 45 J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* 74, **1999**, 3084-3086
- 46 G. Gigli, L. Favaretto, F. Cacialli, R. Cingolani, *Appl. Phys. Lett.* 75, **1999**, 439-441
- 47 M. Gross, D. C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature* 405, **2000**, 661-664
- 48 A. C. Arias, M. Granström, K. Petritsch, R. H. Friend, *Synth. Met.* 102, **1999**, 953-954 ;

- L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Mat.* 10, **1998**, 774-777 ; L. S. Roman, O. Inganäs, T. Granlund, T. Nyberg, M. Svensson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, *Adv. Mat.* 12, **2000**, 189-195 ; A. C. Arias, M. Granström, D. S. Thomas, K. Petritsch, R. H. Friend, *Phys. Rev. B : Cond. Mat.* 60, **1999**, 1854-1860
- 49 D. Setiadi, Z. He, J. Hajto, T. D. Binnie, *Infrared Physics & Technology* 40, **1999**, 267-278
- 50 R. Stella, J. N. Barisci, G. Serra, G. G. Wallace, D. De Rossi, *Sensors and Actuators B* 63, **2000**, 1-9
- 51 M. A. Khan, S. P. Armes, *Langmuir* 15, **1999**, 3469-3475 ; M. J. Burchell, M. J. Cole, S. F. Lascelles, M. A. Khan, C. Barthet, S. A. Wilson, D. B. Cairns, S. P. Armes, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 32, **1999**, 1719-1728 ; M. A. Khan, S. P. Armes, C. Perruchot, H. Ouamara, M. M. Chehimi, S. J. Greaves, J. F. Wats, *Langmuir* 16, **2000**, 4171-4179
- 52 J. De Sanoit, D. Hainos, J. Bouchard, B. Geffroy, C. Rosilio, *Appl. Radiat. Isot.* 49, **1998**, 1259-1264 ; B. Geffroy, C. Rosilio, J. De Sanoit, J. Bouchard, D. Hainos, *J. Chim. Phys.* 95, **1998**, 1487-1490 ; J. De Sanoit, B. Geffroy, C. Rosilio, D. Hainos, *Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. B* 131, **1997**, 305-312
- 53 M. Bouguettaya, N. Védie, C. Chevrot, *Synth. Met.* 102, **1999**, 1428-1431
- 54 E. E. Havinga, C. M. J. Mutsaers, L. W. Jenneskens, *Chem. Mat.* 8, **1996**, 769-776
- 55 A. Kumar J. R. Reynolds, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem, Polym. Preprints* 37 (2), **1996**, 337
- 56 A. Kumar, J. R. Reynolds, *Macromolecules* 29 (23), **1996**, 7629-7630
- 57 B. Sankaran, J. R. Reynolds, *Macromolecules* 30, **1997**, 2582-2588
- 58 O. Stéphan, P. Schottland, P.-Y. Le Gall, C. Chevrot, C. Mariet, M. Carrier, *J. Electroanal. Chem.* 443, **1998**, 217-226
- 59 P. Schottland, O. Fichet, D. Teyssié, C. Chevrot, *Synth. Met.* 101, **1999**, 7-8
- 60 P. Schottland, M. Bouguettaya, C. Chevrot, *Synth. Met.* 102, **1999**, 1325
- 61 O. Stéphan, P. Schottland, P.-Y. Le Gall, C. Chevrot, *J. Chim. Phys.* 95, **1998**, 1168-1171
- 62 A. Kumar, D. M. Welsh, M. C. Morvant, F. Piroux, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *Chem. Mat.* 10, **1998**, 896-902 ; D. M. Welsh, A. Kumar, E. W. Meijer, J. R. Reynolds, *Adv. Mat.* 11, **1999**, 1379-1382
- 63 J. R. Reynolds, J. Brzezinski, C. J. DuBois, I. Giurgiu, L. Kloeppner, M. B. Ramey, P. Schottland, C. Thomas, B. M. Tsuie, D. M. Welsh, K. Zong, *Polym. Prepr.* 40, **1999**, 1192-1193
- 64 C. A. Thomas, P. Schottland, K. Zong, J. R. Reynolds, *Polym. Prepr.* 40, **1999**, 615-616 ;

- C. A. Thomas, K. Zong, P. Schottland, J. R. Reynolds, *Adv. Mat.* 12, **2000**, 222-225
- 65 P. Buvat, P. Hourquebie, *J. Chim. Phys.* 95, **1998**, 1180-1183 ; T. Yohannes, J. C. Carlberg, O. Inganäs, T. Solomon, *Synth. Met.* 88, **1997**, 15-21 ; H. Huang, P. G. Pickup, *Chem. Mat.* 10, **1998**, 2212-2216 ; J. A. Irvin, J. R. Reynolds, *Polymer* 39, **1998**, 2339-2347
- 66 L. Huchet, S. Akoudad, J. Roncali, *Adv. Mat.* 10, **1998**, 541-545 ; S. Akoudad, P. Frère, N. Mercier, J. Roncali, *J. Org. Chem.* 64, **1999**, 4267-4272
- 67 C. A. Thomas, J. R. Reynolds, *ACS Symposium Series 735*, ACS, Washington DC, **1998**, 367-373 ; G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, A. R. Katritzky, J. Soloducho, R. Musgrave, J. R. Reynolds, P. J. Steel, *Chem. Mat.* 9, **1997**, 1578-1587 ; F. Wang, M. S. Wilson, R. D. Rauh, P. Schottland, B. C. Thompson, J. R. Reynolds, *Macromolecules* 33, **2000**, 2083-2091
- 68 R. P. Kingsborough, T. M. Swager, *Adv. Mat.* 10, **1998**, 1100-1104 ; R. P. Kingsborough, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* 121, **1999**, 8825-8834
- 69 G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, A. Berlin, *Synth. Met.* 97, **1998**, 245-254 ; G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, L. Groenendaal, *Chem. Mat.* 11, **1999**, 3624-3628
- 70 L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mat.* 12, **2000**, 481-494

CHAPITRE 2

Chapitre 2

SYNTHESE ET DOPAGE DU PEDT

INTRODUCTION

Du fait de ses propriétés de stabilité tout à fait remarquables, le PEDT a été le centre de nombreuses études, et ces dernières années de plus en plus tournées vers différentes applications. Ces études portent aussi bien sur le polymère synthétisé électrochimiquement que sur celui obtenu chimiquement.

Dans ce chapitre, nous réalisons la synthèse électrochimique de ce polymère, méthode qui permet en plus le contrôle de l'épaisseur des films. Le dopage anodique de ces films est ensuite étudié par des spectroscopies optiques comme l'absorption optique et la diffusion Raman. De plus, nous utilisons la résonance paramagnétique électronique afin de suivre l'apparition et l'évolution des espèces chargées présentes.

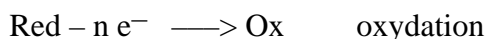
La synthèse chimique par l'agent oxydant FeCl_3 est également effectuée. Le polymère obtenu étant dopé, nous étudions quelle est l'espèce dopante présente dans le polymère par analyse élémentaire et mesures magnétiques, et son évolution après dédopage par l'ammoniaque.

Enfin, nous caractérisons optiquement une nouvelle forme de ce polymère. En effet, une très récente synthèse permet de l'obtenir directement à l'état neutre, non oxydé.

I - GENERALITES

I-1 Voltammétrie cyclique

On appelle électrochimie la transformation de la matière sous l'action d'un courant électrique. Rappelons que l'électrochimie est régie par des équations d'oxydoréduction qu'on peut résumer ainsi :



Lors de nos expériences, nous avons appliqué un potentiel entre deux électrodes, appelées l'électrode de travail et la contre-électrode, par rapport à une référence, et nous avons mesuré le courant résultant. Durant les synthèses et les dopages, nous avons réalisé des cyclages entre deux potentiels limites, et le courant induit a été reporté en fonction du potentiel appliqué. Cette méthode s'appelle la voltammétrie cyclique. Nous obtenons donc ainsi des cyclovoltammogrammes donnant le courant en fonction du potentiel appliqué. Ces cyclovoltammogrammes nous ont permis de déterminer les potentiels d'oxydation de nos composés ainsi que les fenêtres électrochimiques, c'est-à-dire les potentiels limites d'activité réversible de nos polymères. Ceux-ci sont déterminés expérimentalement comme étant les potentiels de début d'oxydation et réduction irréversibles du polymère.

I-2 Montage électrochimique

Le montage électrochimique utilisé lors de nos études et présenté figure II-1 comprend une cellule électrochimique avec trois électrodes, un système potentiostat – galvanostat, un électromètre et une table traçante.

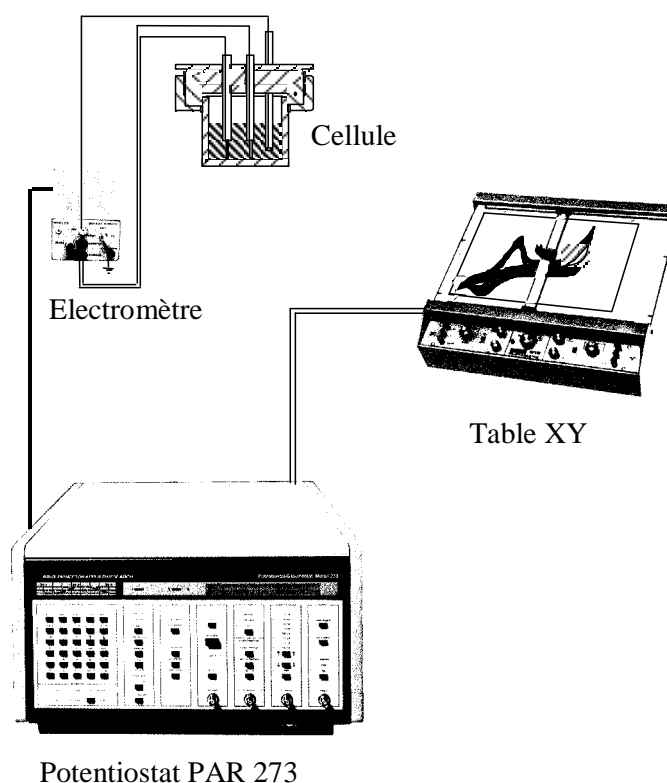


Figure II-1 : Montage potentiostatique utilisé.

- LES CELLULES UTILISEES

Lors de la synthèse et des études de voltammétrie cyclique, la cellule électrochimique en verre utilisée est composée d'un seul compartiment (figure II-2a). Pour les études optiques (*in situ*), nous avons utilisé une cellule à trois compartiments (figure II-2b). Cette cellule comporte une partie très fine à section rectangulaire dans laquelle est immergée notre électrode de travail. Un verre épais peut, en effet, occasionner une fluorescence, gênant ainsi la mesure de diffusion Raman. La faible épaisseur de ce compartiment rend également cette cellule adéquate pour la spectroscopie d'absorption optique, qui nécessite une faible quantité de solution pour éviter les phénomènes de saturation.

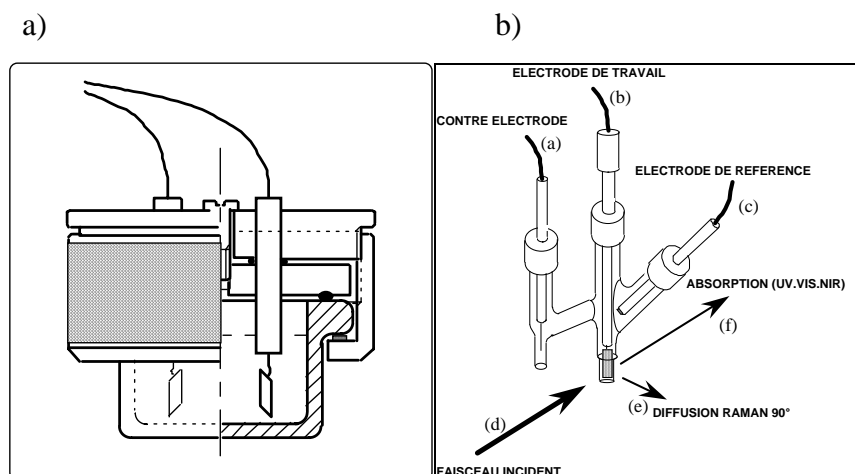


Figure II-2 : Cellules utilisées lors des a) synthèses électrochimiques, b) études *in situ*.

- LES ELECTRODES

Le dispositif électrochimique est constitué de trois électrodes : une électrode de travail ou ET, une contre – électrode ou CE, et une électrode de référence ou ER.

Aucune contrainte n'a été imposée à la géométrie de l'électrode de travail et de la contre - électrode ; par contre, celles-ci doivent nécessairement être inertes dans le milieu utilisé et aux potentiels fixés. Nous les avons choisies en platine, et de forme rectangulaire (surface : $0,5 \text{ cm}^2$), pour les études de diffusion Raman. Pour l'absorption optique, l'électrode

de travail est constituée d'ITO (Indium-Tin-Oxide, oxyde d'étain et d'indium) déposé sur du verre. La surface utilisée est également de $0,5 \text{ cm}^2$.

L'électrode de référence, de potentiel connu et fixé quel que soit le milieu réactionnel, est une électrode de référence AgNO_3/Ag à double compartiment de chez Tacussel en milieu organique, et une électrode au calomel en milieu aqueux. Ainsi, toutes les valeurs de potentiels données dans ce document seront à prendre par rapport au potentiel du couple AgNO_3/Ag , ou de la référence au calomel, selon le milieu.

- **LE SYSTEME POTENTIOSTATIQUE**

Nous avons utilisé durant nos expériences un potentiostat – galvanostat EG&G PAR 273. Les principales spécifications de ce potentiostat sont les suivantes :

- courant : de 100 nA à 1 A,
- tension maximale : $\pm 100 \text{ V}$,
- vitesse maximale de balayage : $10 \text{ V}/\mu\text{s}$.

Ce potentiostat est relié à un électromètre auquel sont branchées les trois électrodes. Une table traçante LINSEIS (LY 1400 A) complète notre montage électrochimique (figure II-1).

- **L'ELECTROLYTE**

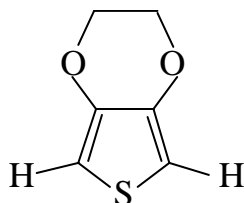
Un électrolyte simple est souvent composé de trois éléments : le solvant (inerte), le sel de fond assurant le transport des charges (par le mouvement des ions), les espèces à électrolyser.

Le solvant doit être inerte, et dissoudre les sels de fond. Il doit aussi posséder une constante diélectrique suffisamment grande pour ioniser les sels, être stable vis-à-vis de l'oxydation et de la réduction (au moins dans la région des potentiels où l'on travaille) et enfin, ne pas être toxique ou difficilement manipulable. Nous avons principalement utilisé l'acétonitrile (ACN) comme solvant, du tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (TBABF_4 , ou Bu_4NBF_4) comme sel de fond et enfin le monomère pour la polymérisation. Certaines expériences ont également été réalisées dans l'eau, avec du dodécylsulfate de sodium (SDS) pour augmenter la solubilité du monomère.

II - SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE

II-1 Le monomère

Le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDT) est, comme son nom l'indique, un dérivé du thiophène, substitué en positions 3 et 4 par un cycle oxyéthylène (O-CH₂-CH₂-O). Il est représenté sur la figure suivante :



La conduction du polymère étant assurée par le déplacement de charges positives (polarons et bipolarons) le long du squelette carboné, ce cycle oxyéthylène n'est a priori pas directement impliqué dans le mécanisme de conduction. Il participe par son effet donneur d'électrons à stabiliser le polymère, à limiter les défauts de stéréorégularité de la chaîne polymère, et enfin confère une pseudo-solubilité du matériau final en milieu aqueux. Le monomère dont nous nous sommes servis a été fourni par Bayer AG.

Il se présente sous la forme d'un liquide jaune - orangé d'une pureté supérieure à 97 %, avec une odeur déplaisante. Ses températures de fusion et d'ébullition à 1013 mbar sont respectivement de 9,7 et 225°C. Sa densité est de 1,334 g/cm³ et sa solubilité dans l'eau à 25°C est de 2,1 g/l (ref 01). Le monomère a toujours été utilisé tel quel, sans distillation préalable.

II-2 Conditions de synthèse

Le PEDT a été obtenu par polymérisation électrochimique du monomère EDT. La polymérisation consiste en un couplage par oxydation du monomère avec le film de polymère déposé sur l'anode.

Le polymère ainsi obtenu est alors dans sa forme oxydée P⁺ (figure II-3) équilibrée par un contre-ion provenant de l'électrolyte. Le film étant dans sa forme conductrice, la polymérisation peut se poursuivre même après que l'électrode ait été totalement recouverte. Le polymère peut ensuite être dédopé électrochimiquement (forme P) par inversion de la polarité de la cellule.

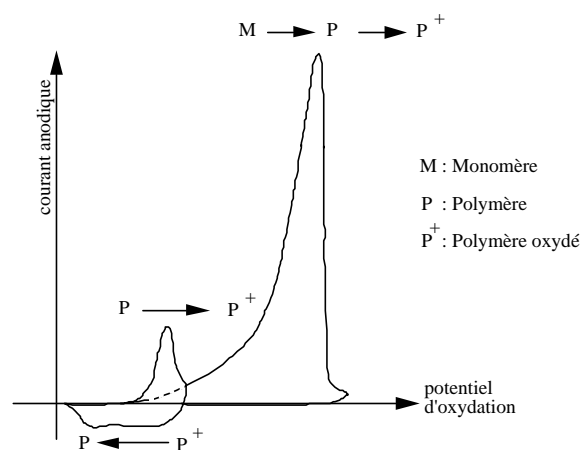


Figure II-3 : Principe de la synthèse et du dopage électrochimique.

Lors de nos synthèses, nous avons utilisé le montage électrochimique décrit précédemment. Celles-ci ont été suivies par voltammétrie cyclique, et le résultat est représenté figure II-4.

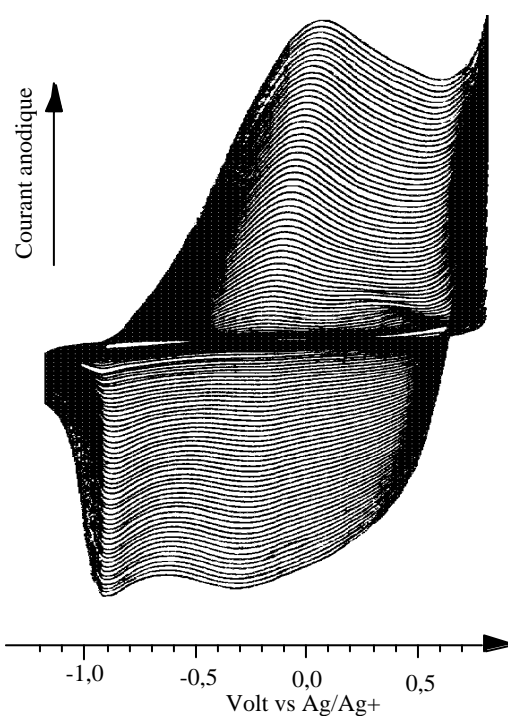


Figure II-4 : Cyclovoltammogrammes obtenus lors de la synthèse du PEDT, dans ACN/TBABF₄ 0,1 M/EDT 0,2 M. Vitesse de balayage : 25 mV/s.

Composition de l'électrolyte utilisé :

- ◆ acétonitrile (ACN) (Aldrich standard) solvant
- ◆ tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (TBABF₄) (Aldrich) 0,1 M
- ◆ 3,4-éthylènedioxythiophène (EDT) 0,2 M

L'augmentation de l'intensité du courant mesuré correspond à la croissance du film synthétisé. Cette augmentation se réalisant régulièrement, on peut affirmer que le film croît également régulièrement. Le fait de synthétiser les films par voltammétrie cyclique plutôt que par l'application d'un potentiel fixe permet de suivre continuellement leur électroactivité.

La polymérisation oxydative électrochimique se produit à de faibles potentiels appliqués ($E < +1,5$ V), et il existe un potentiel seuil en deçà duquel aucune polymérisation n'est observée, en l'occurrence + 0,8 V (potentiel d'oxydation irréversible du monomère).

Le mécanisme de polymérisation du pyrrole a déjà largement été étudié (ref 02). Il peut être étendu à d'autres hétérocycles et en particulier aux polythiophènes et au PEDT. Le mécanisme général le plus probable du processus électrochimique est présenté figure II-5 :

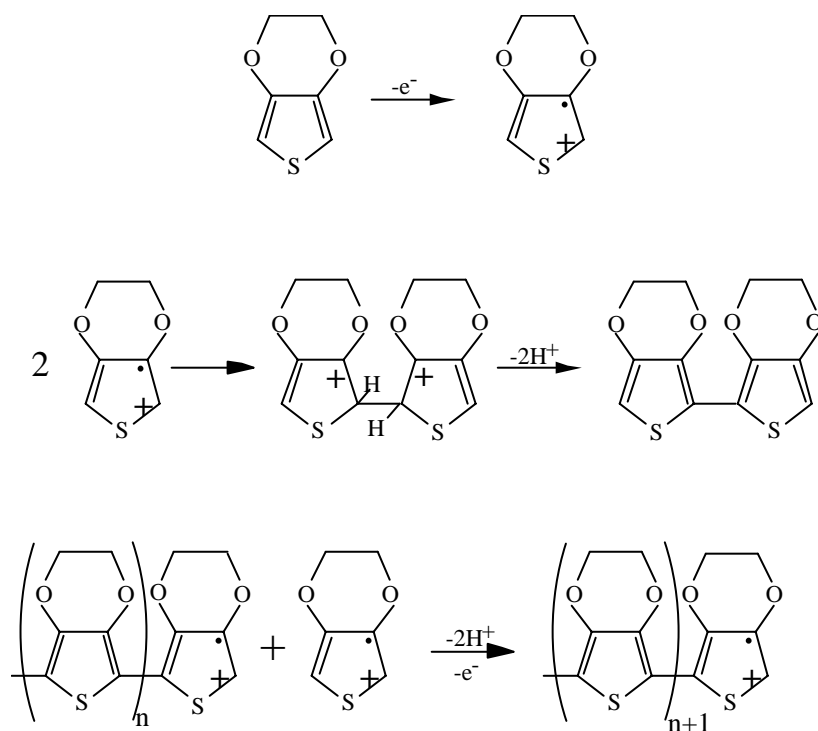


Figure II-5 : Mécanisme probable de polymérisation de l'EDT.

II-3 Caractérisation morphologique des films

Nous avons étudié la morphologie des échantillons fraîchement synthétisés, par microscopie électronique à balayage. Cette étude a été réalisée afin d'observer l'effet du nombre de cycles de synthèse (donc de la durée) sur la morphologie des films. Les photographies ont été prises directement sur l'électrode de travail en platine :

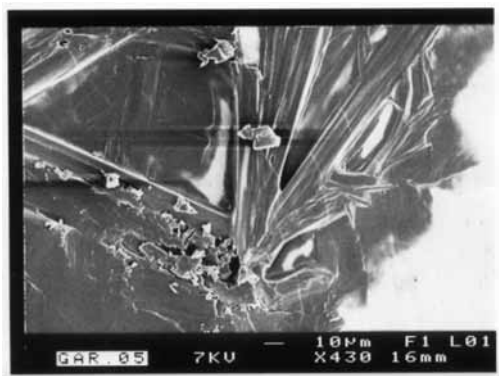


Photo n°1 : Film après un cycle

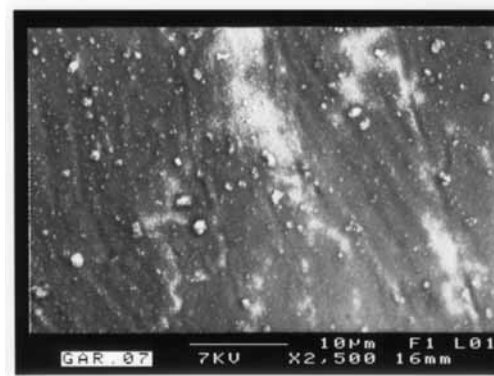


Photo n°2 : Film après dix cycles

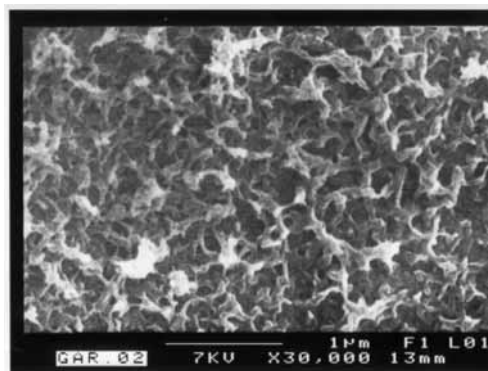


Photo n°3 : Film après dix-neuf cycles

Les films étudiés à l'état "réduit" n'étant pas assez conducteurs, une métallisation au platine s'est avérée nécessaire. Dans les premiers cycles de synthèse, on remarque un développement à partir de "points d'ancrage" (*photo 1*), puis ces différentes zones finissent par se rejoindre pour former un film. Les films se présentent pour de faibles épaisseurs (de l'ordre de 200 nm) sous l'aspect de couches homogènes (*photo 2*), suivies de l'apparition d'une poudre amorphe faiblement adhérente sur l'électrode et caractérisée par des fibres

enchevêtrées (*photo 3*). Ces résultats sont en parfaite cohésion avec la théorie de nucléation - croissance énoncée par Randriamahazaka (ref 03).

Il a été rapporté que les films synthétisés dans un milieu aqueux présentent une croissance régulière et une structure plus lisse et plus dense que dans l'acétonitrile, où la structure lors de la croissance est grossièrement en forme de chou-fleur (ref 04).

Il est à noter que c'est lorsqu'ils ont l'aspect de la photo n°2 que les films présentent de bonnes propriétés électrochromes (photo 1, rien n'est observé ; photo 3, le film est trop épais et reste bleu sombre).

III - DOPAGE ELECTROCHIMIQUE

Pour les polymères conjugués dont l'état fondamental n'est pas dégénéré, le dopage consiste à créer sur la chaîne carbonée des défauts porteurs de charge appelés polarons et bipolarons en introduisant ou retirant des électrons. La chaîne se transforme alors en polycarbanions ou carbocations dont les charges sont compensées par des contre-ions (dopant). La manière la plus immédiate de doper un polymère conducteur est de faire réagir des agents réducteurs tels que les métaux alcalins (dopage de type n), ou des agents oxydants tels que I_2 , $FeCl_3$, $NOPF_4$ (dopage de type p). C'est le dopage chimique, que nous verrons dans le prochain paragraphe. Le PEDT peut aussi être oxydé électrochimiquement de façon réversible dans un électrolyte contenant des espèces anioniques comme BF_4^- .

III-1 Voltammétrie cyclique

Le processus d'oxydation électrochimique est décrit comme suit :

Le nombre n d'électrons provenant du polymère augmente avec le degré d'oxydation (potentiel imposé). Un diagramme typique courant-tension obtenu par voltammétrie cyclique est présenté figure II-6.

Sur cette figure II-6, on observe les pics d'oxydation et de réduction du polymère. L'intensité du courant mesuré augmente linéairement avec la vitesse de balayage. On observe bien le premier pic d'oxydation, assez large, avec un maximum à $-0,1$ V, suivi d'un léger plateau jusqu'à $+0,55$ V, où se trouve le maximum du second pic d'oxydation, beaucoup moins bien défini.

Certains auteurs expliquent cette transformation redox avec trois étapes (ref 05), correspondant à chaque fois à un processus à un électron. Lors du dopage, le PEDT passe tout

d'abord d'un état isolant à un état polaronique, puis à un état bipolaronique, et la dernière étape aboutit à l'état "métallique" du polymère dopé.

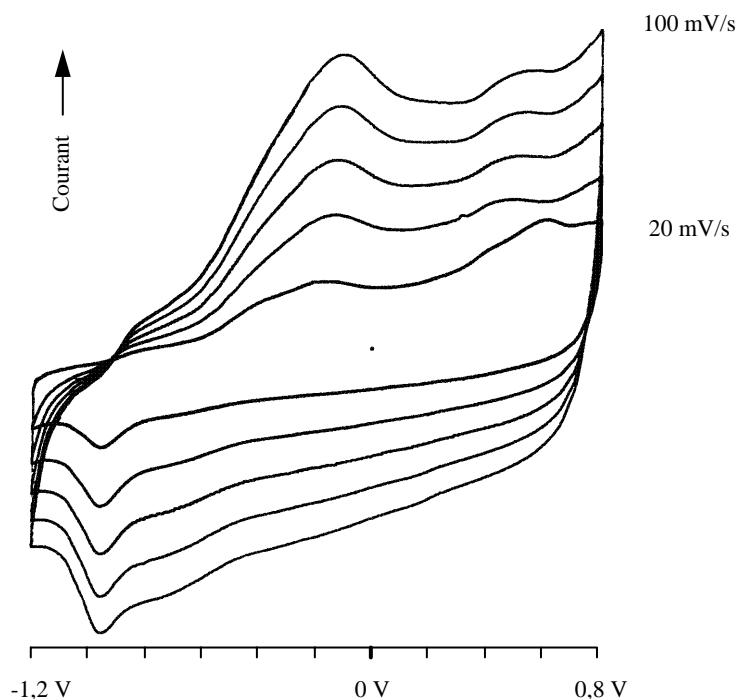


Figure II-6 : Cyclovoltammogrammes enregistrés lors du dopage du PEDT dans ACN/TBAPF₄ 0,1 M, réalisé pour différentes vitesses de balayage.

III-2 Absorption optique

Pour une meilleure compréhension et un meilleur suivi du dopage, ainsi que pour la mise en évidence des défauts conducteurs, nous avons mesuré l'absorption optique *in situ*, au cours du dopage électrochimique, du PEDT. La cellule électrochimique à trois compartiments a été utilisée afin d'enregistrer les spectres d'absorption de lumière visible et du proche infrarouge. La figure II-7 montre une série de spectres d'absorption optique du PEDT enregistrés pour différents potentiels imposés.

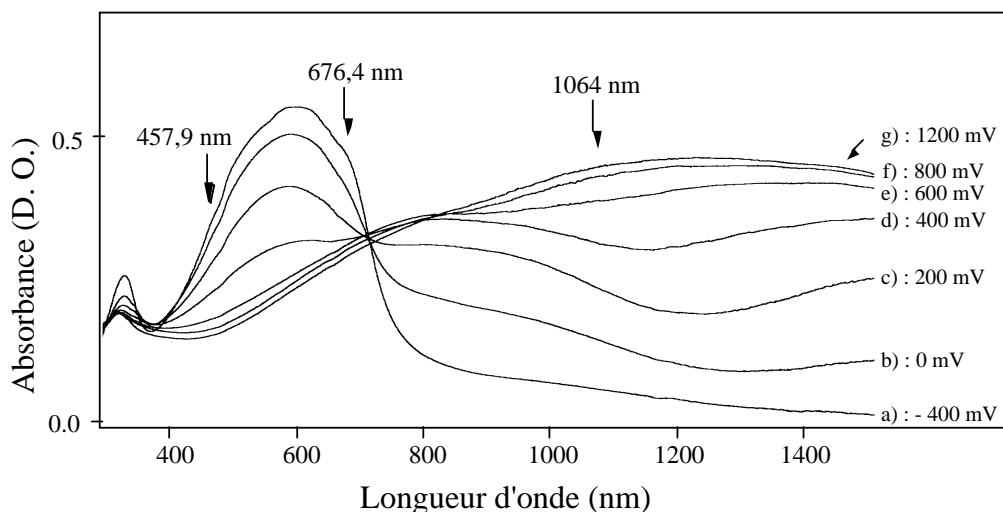


Figure II-7 : Etude du dopage en absorption optique d'un film de PEDT, synthétisé sur ITO, dans ACN/TBAPF₄ 0,1 M.

Le comportement du PEDT est très similaire à celui du polythiophène :

- Dans l'état neutre, une large bande associée à la transition $\pi-\pi^*$ du film est située dans le visible, autour de 2,1 eV (600 nm).
- Au fur et à mesure que le potentiel d'oxydation augmente, ce large pic d'absorption associé au gap optique diminue, ce qui explique la transparence du PEDT dans l'état hautement dopé.
- Deux nouvelles bandes d'absorption apparaissent dans le proche infrarouge, situées vers 0,75 eV (1600 nm) et 1,4 eV (900 nm). Les transitions électroniques responsables de ces absorptions s'effectuent entre de nouveaux états localisés dans le gap et la bande de valence (figure II-8). L'apparition de ces deux bandes signifie que la charge insérée est stockée sous forme de bipolarons (ref 06). Il faut rappeler qu'un polaron ou un bipolaron est un défaut correspondant à une ou deux charges associées à une déformation locale du réseau (on les appelle aussi radical cation ou dication respectivement).
- A très fort dopage, l'absorption ne présente plus qu'une seule très large bande d'absorption centrée vers 1,04 eV (1200 nm). La queue d'absorption dans le rouge explique la légère couleur bleutée du polymère.

Notons que toute la série de spectres d'absorption réalisés *in situ* présente un point isobestique traduisant une conversion complète état neutre – état oxydé sans réaction annexe (ref 07). Lorsque le polymère se dégrade, ce point isobestique disparaît.

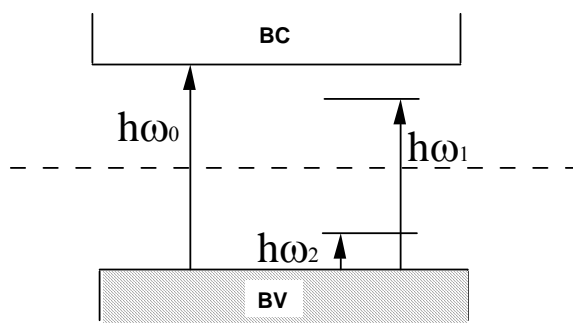


Figure II-8 : Représentation schématisée des niveaux d'énergie et des transitions électroniques du PEDT à faible dopage ($h\omega_0 = 2,1$ eV ; $h\omega_1 = 1,5$ eV ; $h\omega_2 = 0,7$ eV).

Au vu de ces résultats, nous avons réalisé l'étude par diffusion Raman *in situ* des films de PEDT avec trois longueurs d'onde excitatrices dans le visible (bleu, 457 nm ; vert, 514 nm ; rouge, 676 nm), qui correspondent pour les deux premières à un effet de résonance avec les structures neutres, et une dans l'infrarouge (1064 nm), en utilisant le Raman à transformée de Fourier (cf. annexe 1), qui, elle, correspond à la résonance avec les structures dopées. La longueur d'onde située à 676 nm se trouve en résonance avec les structures neutres dans un premier temps, puis avec les structures dopées, à cause de la queue d'absorption observée dans le rouge. Les spectres obtenus devraient donc être assez complexes.

III-3 Diffusion Raman

Lors de la synthèse des polythiophènes, les couplages en position β induisent des coupures dans la longueur des chaînes, autrement dit ces couplages induisent une distribution en longueur de chaîne polymère. Grâce à la diffusion Raman résonnante qui, rappelons-le, entraîne une exaltation du signal recueilli, les faibles longueurs d'onde d'excitations, c'est-à-dire le bleu (457,9 nm) et le vert (514,5 nm), permettront d'étudier les chaînes courtes. Les chaînes plus longues seront donc en résonance avec les grandes longueurs d'ondes, comme le rouge (676,4 nm). En ce qui concerne le FT Raman, le fait de posséder une longueur d'onde

d'excitation dans l'infrarouge (1064 nm) permet d'être hors résonance, et donc d'étudier tous les segments.

De plus, nous avons vu dans le paragraphe précédent que, durant le dopage, l'absorption optique du PEDT se décalait du visible vers l'infrarouge. En excitant à 1064 nm, nous serons donc en résonance avec les structures dopées. Pouvoir réaliser une étude avec le FT Raman est donc un grand avantage. Il est à noter que l'effet de résonance peut être un inconvénient, puisque l'exaltation peut atteindre un facteur 10^6 , et donc masque en général tous les autres signaux Raman.

III-3. 1 Dispersion en fréquence

Nous avons tout d'abord réalisé l'étude de la dispersion selon la longueur d'onde des bandes situées entre 1350 et 1550 cm^{-1} . En effet, celles-ci correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ et $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$ du cycle thiophène (ref 08). Ces bandes, qui sont les plus intenses des spectres, sont représentatives de la longueur de conjugaison des chaînes. Plus le déplacement en fréquence de ces bandes est important, plus la dispersion en longueur de conjugaison est importante. Les spectres de diffusion Raman ont été réalisés à température ambiante sous une puissance laser inférieure à 50 mW.

La figure II-9 présente les spectres de PEDT neutre (soumis à un potentiel de -1 V vs. AgNO_3/Ag), étudié à différentes longueurs d'onde excitatrices (457,9 ; 514,5 ; 676,4 et 1064 nm). Dans la gamme 500-1600 cm^{-1} , les quatre spectres très similaires présentent une bande très intense autour de 1430 cm^{-1} , bande associée à la vibration de valence $\text{C}=\text{C}$ des cycles thiényles, et sept bandes d'intensité moyenne ou faible à 572, 991, 1240, 1270, 1369, 1516, 1563 cm^{-1} . Sur la figure II-10 est représenté un agrandissement de la zone comprise entre 1300 et 1600 cm^{-1} . Les bandes situées à 1369 et 1520 cm^{-1} ne bougent quasiment pas (si l'on tient compte de la précision de 4 cm^{-1} de l'appareillage). On observe un léger décalage en fréquence ($\sim 11\text{ cm}^{-1}$) de la bande pointée vers 1430 cm^{-1} , ce qui traduit une faible dispersion de la longueur de conjugaison dans le polymère. Ce résultat était attendu, puisque les couplages en position β sont exclus, du fait de la présence du cycle oxyéthylène qui occupe les positions 3 et 4. En comparaison, la dispersion pour le polythiophène chimique est très faible, dans les marges d'incertitudes des appareils (4 cm^{-1}), entre le bleu et le rouge, alors que pour le poly(octylthiophène) elle s'élève à 42 cm^{-1} dans la même gamme (ref 08).

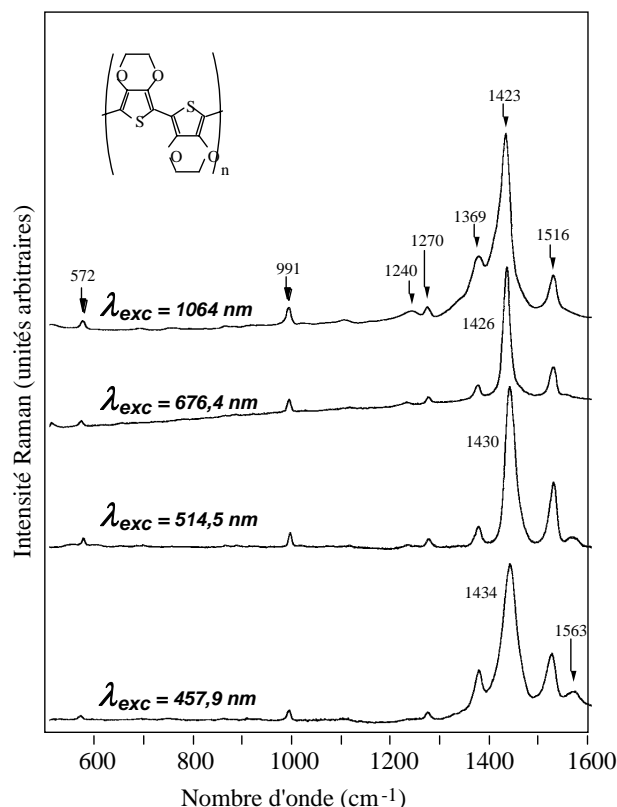


Figure II-9 : Spectres de diffusion Raman obtenus à différentes longueurs d'onde excitatrices sur un film de PEDT soumis à un potentiel de -1 V, dans ACN/TBABF₄ 0,1 M.

Cette dispersion a été attribuée à une distribution de la longueur de conjugaison, comme dans le polyacétylène et dans le polythiénylènevinylène (PTV) par exemple. Cette distribution est attribuée aux groupements dioxyéthylène qui, pour des raisons d'encombrement stérique et de répulsion électrostatique entre le soufre et les oxygènes, diminuent la planéité de la chaîne polymère, ce qui a pour effet de diminuer la longueur de conjugaison.

Lors de nos expériences *in situ*, nous avons utilisé la cellule électrochimique à trois compartiments décrite figure II-2. Les spectres Raman montrent toujours une prédominance du signal du polymère par rapport à celui du solvant.

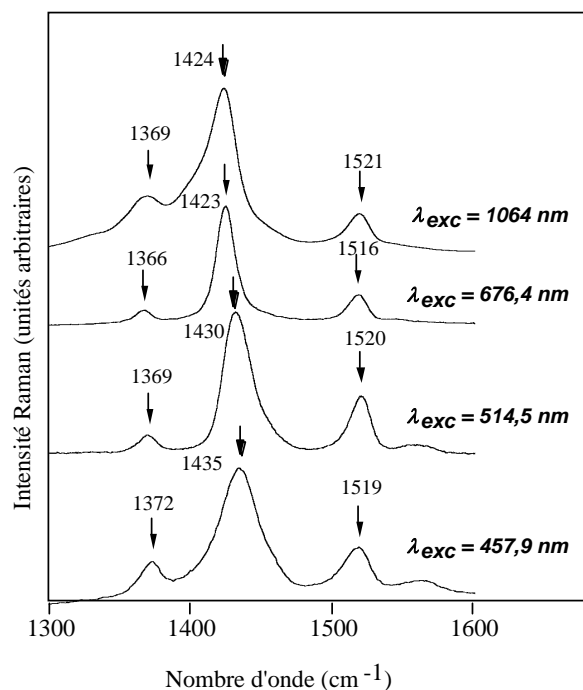


Figure II-10 : Dispersion en fréquence de la bande principale des spectres de diffusion Raman, en fonction de la longueur d'onde excitatrice.

III-3. 2 Etude dans le bleu et le vert

D'après l'étude menée en absorption optique, nous devrions trouver ces deux longueurs d'onde en résonance avec les structures neutres du polymère. Nous avons travaillé dans une gamme de potentiels appliqués allant de -1 V à $+0,8$ V, qui correspond au potentiel de début de suroxydation du PEDT. Les études *in situ* dans le bleu et le vert sont présentées figure II-11. A l'état neutre, on observe des bandes à 1567 , 1519 , 1434 , 1374 , 1270 , 991 et 572 cm^{-1} .

Au cours du dopage, les trois bandes principales sont les plus affectées. La bande la plus intense s'élargit et se déplace de 1434 à 1453 cm^{-1} , et son intensité décroît continuellement.

La bande pointée à 1519 cm^{-1} n'est pas déplacée jusqu'à 0 V, et son intensité relativement à la bande principale reste constante ; elle est pointée à 1512 cm^{-1} pour un potentiel de $+0,3$ V et disparaît ensuite.

La bande située à 1374 cm^{-1} ne se déplace presque pas ; par contre, son intensité semble augmenter du fait de la superposition d'une bande de l'acétonitrile à la même fréquence.

Les raies pointées à 1270 et 991 cm^{-1} restent inchangées en position et en intensité relative entre -1 V et 0 V , et disparaissent ensuite totalement. A partir d'un potentiel appliqué de $+0,3\text{ V}$, les spectres de diffusion Raman observés sont essentiellement ceux du solvant.

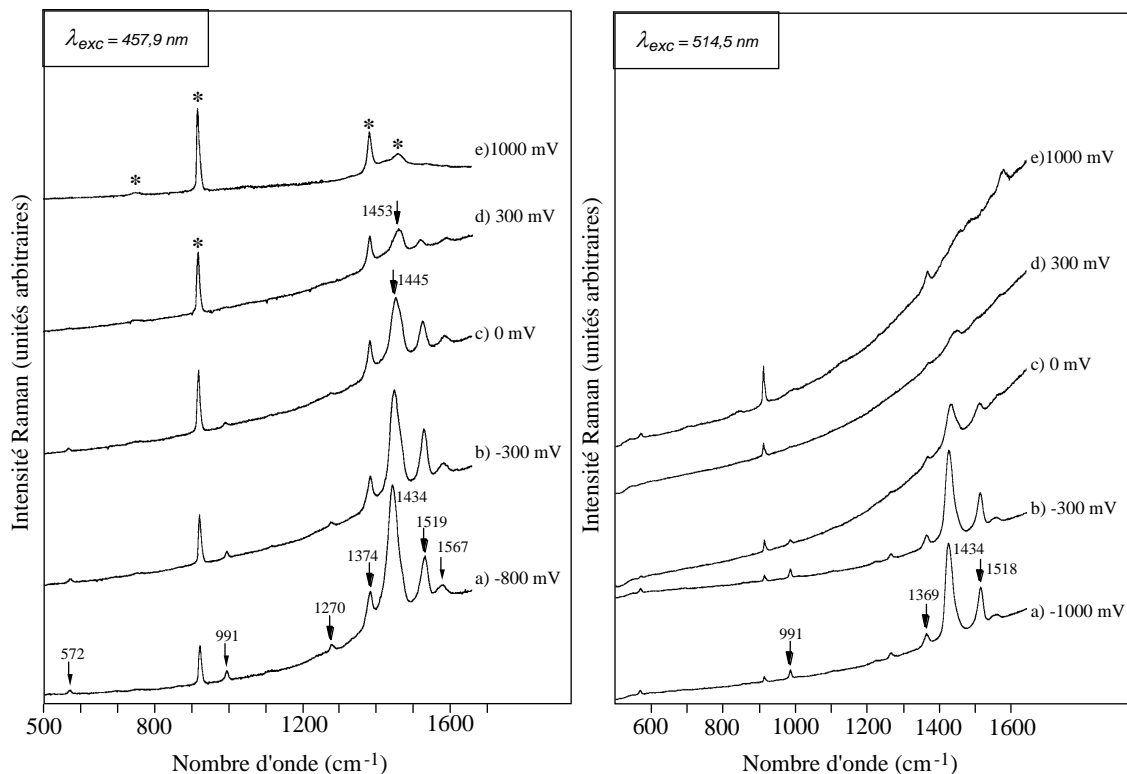


Figure II-11 : Spectres de diffusion Raman du PEDT obtenus à différents potentiels d'oxydation (vs. AgNO_3/Ag) pour a) 457 et b) 514 nm (* bandes du solvant).

Les bandes pointées à 750, 920 et 1375 cm^{-1} correspondent au solvant (ACN), et leur intensité ne cesse d'augmenter.

Finalement, on constate que les bandes de diffusion Raman s'écroulent lors du dopage, ce qui confirme les résultats obtenus en absorption optique. On peut donc dire que nous étions bien en résonance avec les formes neutres du PEDT, et que celles-ci disparaissent au cours du dopage, au profit d'autres espèces.

III-3. 3 Etude dans le rouge et l'infrarouge

D'après l'absorption optique, la longueur d'onde de 676 nm est en résonance à la fois avec les structures neutres et les structures dopées, car il subsiste une "queue" d'absorption dans le

rouge jusqu'à la fin, même si l'intensité des pics est plus faible. Les spectres obtenus sont donc rapidement complexes (figure II-12a). Nous étudierons essentiellement ce qui se produit à 1064 nm, afin de clairement déterminer quelles sont les bandes correspondant à l'état dopé (figure II-12b). On peut d'ores et déjà noter que le signal Raman des structures neutres est tout de même important. Cette étude a été réalisée entre -1 V et $+1\text{ V}$, allant donc jusqu'à la dégradation.

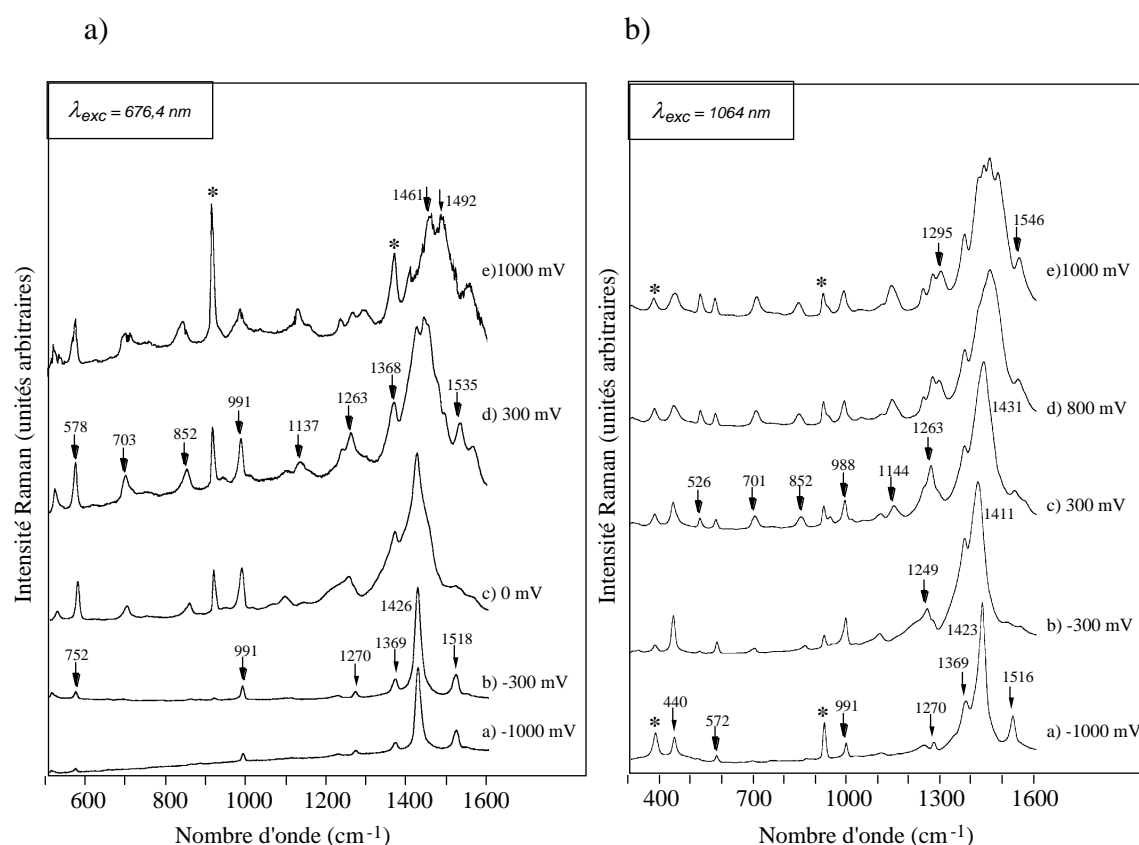


Figure II-12 : Spectres de diffusion Raman du PEDT obtenus à différents potentiels d'oxydation (vs. AgNO_3/Ag) pour a) 676 et b) 1064 nm (* bandes du solvant).

A l'état neutre, on observe les bandes suivantes : 1516, 1423, 1369, 1270, 1226, 991, 572 et 440 cm^{-1} . Au cours du dopage :

- La bande située à 1423 cm^{-1} pour -1 V se déplace à 1411 cm^{-1} pour $-0,3\text{ V}$. Ensuite, elle s'élargit et se décale vers des nombres d'onde supérieurs. A $+1\text{ V}$, cette bande est décomposée en quatre raies distinctes, pointées à 1415, 1432, 1450 et 1480 cm^{-1} . L'élargissement peut être attribué à la perte de symétrie du système et en particulier au fait

que les défauts créés ne peuvent être considérés comme infiniment longs (perte de la symétrie de translation). Le déplacement vers les plus hauts nombres d'onde traduit un renforcement des liaisons $C_\alpha=C_\beta$.

- La bande pointée à 1516 cm^{-1} disparaît à $-0,3\text{ V}$, au profit de deux nouvelles bandes à 1503 et 1545 cm^{-1} , qui se déplacent jusqu'à 1528 et 1561 cm^{-1} à $+0,3\text{ V}$. Finalement, pour des potentiels supérieurs à $+0,3\text{ V}$, on retrouve une seule bande observée autour de 1539 cm^{-1} .

- Les bandes pointées à 1226 et 1270 cm^{-1} sont très vite noyées dans le massif probablement occasionné par l'apparition d'une nouvelle bande située à 1249 cm^{-1} (à $-0,3\text{ V}$) qui se décale jusqu'à 1263 cm^{-1} ($+0,3\text{ V}$), associée à l'élongation de valence C–C intercycles (ref 08). A $+0,8\text{ V}$, une bande supplémentaire pousse à nouveau à 1289 cm^{-1} . La bande située à 1096 cm^{-1} se décale à 1140 cm^{-1} et se renforce en intensité.

- Les bandes pointées à 1369 cm^{-1} et 991 cm^{-1} ne se déplacent pas.

- La bande pointée à 689 cm^{-1} est déplacée jusqu'à 706 cm^{-1} , ainsi que celle à 860 cm^{-1} qui s'intensifie et se déplace jusqu'à 843 cm^{-1} .

En conclusion, on peut voir que les longueurs d'onde excitatrices Raman bleue et verte entrent en résonance avec les structures neutres du PEDT, et que la disparition du signal correspond à la disparition de ces structures neutres. Tandis que le rouge résonne avec toutes les structures, l'infrarouge exalte le signal des structures dopées. A partir de ces résultats, couplés avec les précédents, nous pouvons essayer de dégager le comportement du PEDT lors de son dopage, qui sera développé dans le prochain paragraphe.

III-4 Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE)

On peut rappeler que la RPE est une technique permettant de caractériser les spins présents dans un polymère conducteur. En effet, les espèces chargées créées au cours du dopage ont des comportements totalement différents en RPE. Lorsque des polarons se forment, ceux-ci possèdent un spin $1/2$, qui est détecté. Les bipolarons, eux, possèdent un spin nul. En suivant, au cours du dopage, l'évolution du signal RPE, et donc le nombre de spins présents, nous obtiendrons des informations utiles quant au mécanisme d'oxydation du polymère.

Le spectromètre que nous avons employé est un BRUKER ER 200-SRC, utilisé dans la bande X, c'est-à-dire à $9,4\text{ GHz}$. Cette étude a été effectuée dans une cellule spéciale réalisée au laboratoire. Celle-ci consiste en un cylindre de silice de quelques mm de diamètre, aplati à

l'une de ses extrémités. C'est dans cette partie que se trouve positionné le film lors de la manipulation. L'électrode de travail et la contre-électrode sont des fils de platine, et l'électrode de référence utilisée est un fil d'argent. Le PEDT a été synthétisé durant 40 secondes à + 0,8 V vs. AgNO_3/Ag , puis plongé dans la cellule RPE du laboratoire, emplie avec $\text{ACN}/\text{TBABF}_4$ 0,1 M. Enfin, il est soumis à un potentiel de -1 V pendant 60 minutes. Quelques cycles ont été effectués (figure II-13), avant l'expérience *in situ*.

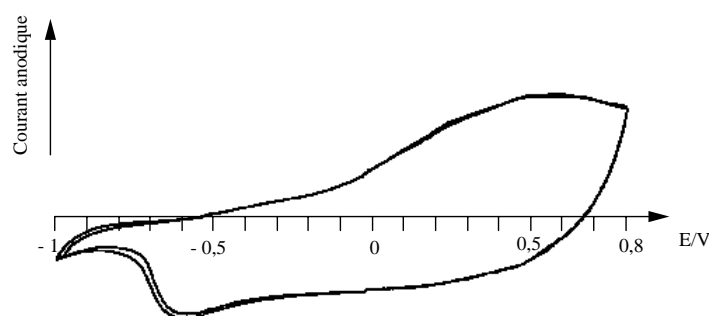


Figure II-13 : Cyclovoltammogrammes enregistrés lors du dopage du PEDT dans la cellule RPE. Electrolyte : $\text{ACN}/\text{TBABF}_4$ 0,1 M, vitesse de balayage : 30 mV/s, référence fil d'Ag.

Un pic très large est observé, entre 0 et + 0,8 V, avec un sommet vers + 0,5 V. Un pic de réduction est observé à $-0,6$ V. L'intensité normalisée du signal obtenu en fonction du potentiel appliqué est présentée sur la figure II-14.

A l'état neutre, le signal RPE donné par le PEDT est nul. Il croît graduellement de $-0,6$ V à + 0,4 V, où son intensité atteint $1,5 \cdot 10^{-3}$, puis semble constant jusqu'à + 0,8 V. Dans le sens de la réduction, le signal chute à partir de $-0,1$ V. Il est intéressant de noter qu'en poussant jusqu'à -1 V, ce signal garde une valeur de $3 \cdot 10^{-4}$, indiquant que la réduction n'est pas instantanée. Ces résultats montrent bien l'apparition d'espèces chargées porteuses de spins non nuls.

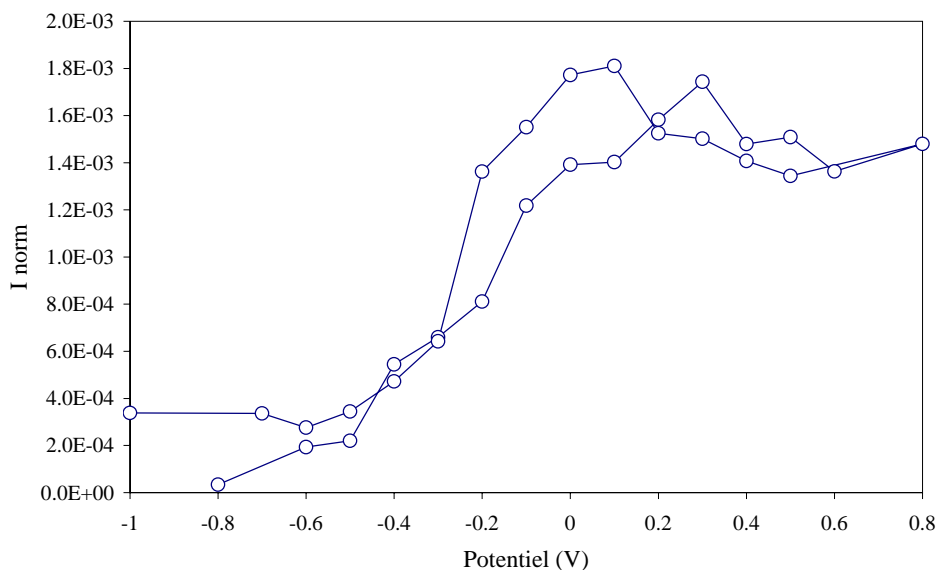


Figure II-14 : Intensité normalisée en fonction du potentiel appliqué vs. Ag^+/Ag .

III-5 Corrélation entre ces techniques

Il faut tout d'abord harmoniser les potentiels pour pouvoir effectuer une comparaison entre les différentes techniques utilisées. Les écarts à apporter aux différents potentiels ont été fixés par rapport au sommet du pic d'oxydation du polymère sur les cyclovoltammogrammes correspondants des différentes expériences. Ils sont présentés dans le tableau ci-dessous :

	Raman	A.O.	RPE
Sommet du pic (V)	- 0,1	- 0,1	+ 0,5
ΔE à appliquer (V)	0	0	- 0,6

(i) A l'état neutre

Le polymère présente une large bande d'absorption centrée sur 600 nm. En diffusion Raman (1064 nm), on remarque essentiellement les bandes situées à 1516, 1423 (la plus intense), 1369, 1270, 1226 et 991 cm^{-1} . L'intensité du signal RPE est nulle.

(ii) Première oxydation

La bande d'absorption optique dans le visible diminue (elle disparaît pour + 0,4 V), alors que dès 0 V apparaissent 2 bandes dans l'infrarouge (900 et 1800 nm). Pour un potentiel de

- 0,3 V, la principale bande Raman se décale jusqu'à 1411 cm^{-1} , et trois bandes apparaissent à 1249 , 1503 et 1545 cm^{-1} . Ensuite, la première se décale vers des nombres d'onde supérieurs, la seconde jusqu'à 1263 cm^{-1} (+ 0,3 V) et les deux dernières jusqu'à 1528 et 1561 cm^{-1} respectivement, toujours pour + 0,3 V. Le signal RPE croît graduellement de - 1,2 V jusqu'à - 0,2 V, où il atteint son maximum. Ensuite, il semble se stabiliser, voire diminuer légèrement.

(iii) Deuxième oxydation

A partir de + 0,4 V, la 1^e bande d'absorption optique dans l'infrarouge diminue, alors que la 2^e grandit et s'élargit, se centrant autour de 1200 nm. En diffusion Raman, les bandes à 1528 et 1561 cm^{-1} disparaissent au profit d'une nouvelle située à 1539 cm^{-1} . Une bande à 1289 cm^{-1} augmente en intensité. La bande principale se décale toujours vers les nombres d'onde supérieurs.

(iv) Dégradation

Après + 0,8 V, la dégradation du PEDT est signifiée par la bande très large en diffusion Raman, avec beaucoup de maxima, et par le fait que le point isobestique en absorption optique n'est plus observé.

Conclusion

L'analyse des résultats obtenus en spectroscopies optiques permet de suivre les évolutions de la densité électronique le long de la chaîne polymère au cours du dopage, et d'en dégager un comportement du PEDT. Le point important est l'évolution de la bande principale en diffusion Raman (à 1064 nm), dont la fréquence diminue puis augmente au cours du dopage. L'ajout de la RPE permet de caractériser les espèces chargées qui apparaissent. En effet, lors de la première oxydation le nombre de spins augmente, puis il semble se stabiliser. En couplant ces expériences avec des calculs dynamiques, nous serons en mesure de proposer un mécanisme fiable reproduisant ces modifications de structure électronique. Ceci sera développé dans le chapitre suivant.

IV - ETUDE DU DIMERE : LE BIS-EDT

Nous avons également synthétisé un oligomère du PEDT, constitué de deux unités monomères : le bis-EDT.

IV-1 Synthèse

- Préparation des produits

Le THF a tout d'abord été séché, sur tamis moléculaire (4 Å) activé toute une nuit à 200°C sous vide primaire. Le CuCl₂ a été séché à 80°C dans une étuve à vide.

- Réaction (tirée de la référence 09)

Dans un ballon tricol de 500 ml et sous atmosphère d'Argon, 2 g ($1,4 \cdot 10^{-2}$ moles) d'EDT puis 2,12 ml ($M=116$, $1,4 \cdot 10^{-2}$ moles) de N, N, N', N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) sont versés dans 30 ml de THF sec. Le tout est ensuite refroidi à -40°C par un bain de chlorobenzène dans lequel est versé de l'azote liquide. Cette température est maintenue pendant le versement goutte à goutte d'une solution de 5,6 ml de n-butyllithium 2,5 M dans l'hexane. Le mélange est alors laissé pendant une heure à température ambiante, puis encore refroidi à -40°C. 3,8 g ($2,94 \cdot 10^{-2}$ moles) de CuCl₂ anhydre sont alors ajoutés en une seule fois. On laisse revenir à température ambiante, puis le tout est laissé sous agitation pendant 12 heures. Ensuite, 50 ml d'eau distillée sont ajoutés, puis 100 ml de CH₂Cl₂ afin de diluer. Le mélange est versé dans une ampoule à décanter, puis lavé à l'eau plusieurs fois pour éliminer le cuivre passé en solution. La phase organique est alors séchée sur Na₂SO₄ puis concentrée au rotavapor. Le solide obtenu est purifié sur colonne de silice ($\Phi=2$ cm, hauteur 10 cm, éluant CH₂Cl₂/hexane dans un rapport 1/1). La masse de produit vert obtenu est de 315 mg ($M=282$ g, $1,1 \cdot 10^{-3}$ moles), soit 8 % de rendement.

Le point de fusion a été mesuré : le produit se liquéfie à partir de 200°C et l'est totalement à 211°C. Le bis-EDT synthétisé par une autre méthode par Sotzing (ref 07) donne un point de fusion de 183-185°C.

IV-2 Caractérisations

- RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 6,26 (s, C α -H) ; 4,32 (CH₂ "internes") et 4,23 (CH₂ "externes").

- RMN ¹³C (CDCl₃) : δ (ppm) 141,9 (C-O "internes") ; 137,7 (C-O "externes") ; 110,8 (C α -C α') ; 97,8 (C α -H) ; 64,8 (O-CH₂ "internes") ; 64,2 (O-CH₂ "externes").

- DRX

Les raies obtenues sont fines, indiquant une très bonne cristallinité du produit. Positions des pics les plus intenses (en 2-thêta) : 9,5 ; 14,4 ; 15,7 ; 18,4 ; 19 ; 21,6 ; 24,5 ; 24,8 ; 26,3 ; 33,2 ; 36,1 ; 38,6 ; 41,3 ; 45,9 ; 46,8 ; 51,3°. Il n'a malheureusement pas été possible de pousser plus loin l'étude de ce diffractogramme, et donc de dégager la structure du dimère.

- Chromatographie d'exclusion stérique, réalisée au Mans par monsieur Jean-Pierre Busnel de l'Université du Maine. L'éluant utilisé est le THF.

Une analyse en "équivalent alcanes" a été effectuée : la position du produit sur le chromatogramme résultant est comparée à celle d'une courbe d'étalonnage obtenue préalablement avec des alcanes. Le produit étudié est alors associé à l'alcane équivalent en terme "d'encombrement".

On observe un pic étroit, avec un second plus petit, indiquant un produit assez pur. La chromatographie donne en équivalent alcane : 2,6. Il possède donc un encombrement similaire au propane.

Une étude au MALDI-TOFF a été envisagée, mais nous avons été confrontés au problème de la solubilité du produit dans la matrice, qui a empêché cette analyse.

IV-3 Polymérisation et dopage du poly(dimère)

Mise en solution :

- 14 mg de bis-EDT ont été dissous dans 50 ml d'ACN/TBABF₄ 0,1 M, afin d'obtenir une concentration de 10⁻³ M.

Les cyclovoltammogrammes enregistrés lors de la polymérisation du bis-EDT sont présentés sur la figure II-15. Le dimère est oxydé à un potentiel bien inférieur à celui du monomère, comme Akoudad et Roncali l'avaient déjà montré (ref 10). Il est ici de + 0,4 V. Le pic d'oxydation du polymère en train de croître apparaît à la même position que pour la polymérisation du monomère.

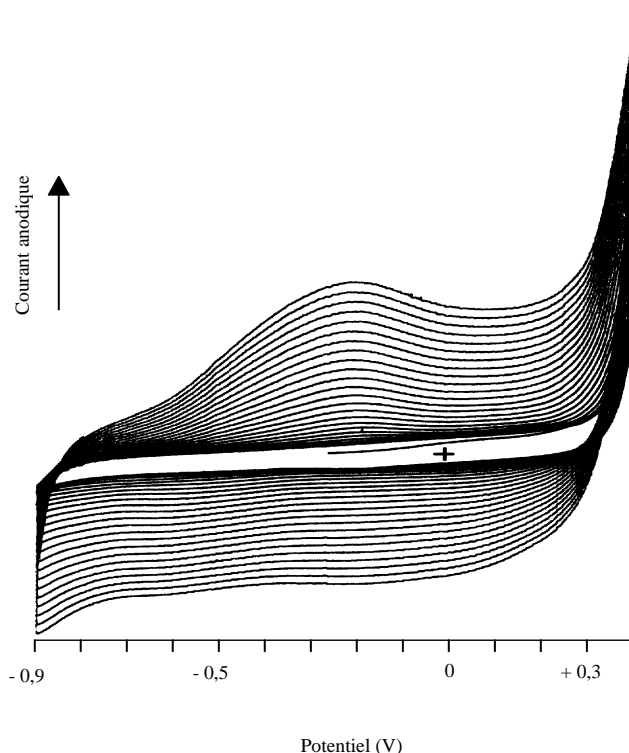


Figure II-15 : CVs enregistrés entre $-0,9$ V et $+0,4$ V, lors de la polymérisation du bis-EDT. Electrolyte : ACN/TBABF₄ 0,1 M/bis-EDT 10^{-3} M, vitesse de balayage : 50 mV/s.

Nous avons réalisé le dopage électrochimique de ce polymère. Les résultats étant très similaires à ceux obtenus pour le polymère "de départ", ils ne sont pas présentés ici. Cependant, un pic d'oxydation apparaît sur le cyclovoltammogramme pour $+0,4$ V. Ceci laisse à penser que le polymère que nous avons synthétisé à partir du dimère possède des chaînes plus courtes, et que ce dernier pic correspond en fait à une nouvelle polymérisation. En effet, après quelques cycles poussés jusqu'à $+0,8$ V, ce pic à $+0,4$ V a disparu, et les cyclovoltammogrammes sont alors identiques à ceux décrits sur la figure II-6.

V - POLYMERISATION CHIMIQUE

V-A Synthèse par oxydation avec FeCl₃

A. 1 Milieu aqueux

A. 1. 1 Excès de FeCl₃

La synthèse en milieu aqueux a été réalisée d'après la publication de Corradi et Armes (ref 11). Pour obtenir le plus haut rendement en polymère, il faut ajouter 25 fois plus de chlorure

de fer. Expérimentalement : on verse 1 g d'EDT (7.10^{-3} moles, $M=142$ g/mol) dans 100 ml d'eau, puis on ajoute 28,4 g de $FeCl_3$ (0,175 moles, $M=162,5$ g/mol). Après agitation 24 heures à température ambiante, la suspension est lavée plusieurs fois à l'eau, filtrée (verre fritté de porosité 4) puis séchée 8 heures dans une étuve à $65^{\circ}C$ sous vide primaire. On obtient 780 mg de PEDT dopé, sous forme d'une poudre bleu sombre. Son spectre infrarouge est présenté figure II-16a.

A. 1. 2 Proportions stœchiométriques

Le polymère synthétisé avec un excès de $FeCl_3$ restant toujours partiellement dopé malgré de multiples lavages avec NH_4OH 2 M, nous avons synthétisé le polymère en prenant des proportions stœchiométriques de dopant (1 $FeCl_3$ pour 1 monomère EDT).

Partie expérimentale : dans 500 ml d'eau distillée, on verse 5 g ($3,5.10^{-2}$ moles) de monomère, puis on ajoute 5,7 g ($3,5.10^{-2}$ moles) de $FeCl_3$. Le tout est agité ensuite fortement et laissé ainsi durant trois jours. Après centrifugation et séparation de la phase aqueuse, le précipité bleu sombre recueilli est lavé à l'eau distillée puis centrifugé, plusieurs fois de suite. Il est ensuite séché dans une étuve à $65^{\circ}C$ sous vide primaire. On obtient ainsi 300 mg de PEDT dopé, dont le spectre IR se trouve figure II-16b.

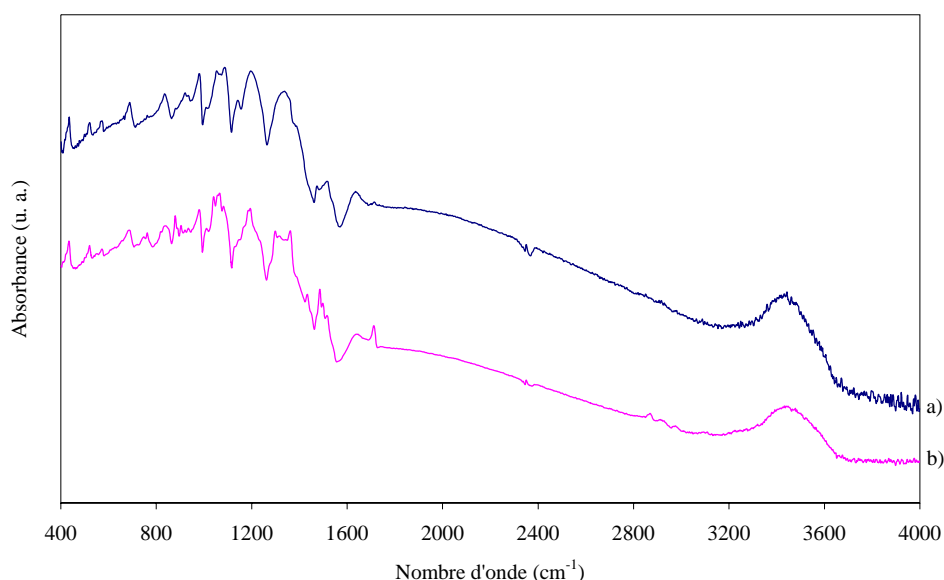


Figure II-16 : Spectres d'absorption infrarouge du PEDT dopé a) synthétisé avec un excès de $FeCl_3$, b) synthétisé avec des proportions stœchiométriques de $FeCl_3$.

A. 1. 3 Dédopage par voie ammoniacale

Cette procédure est souvent utilisée pour le dédopage de polymères solubles, d'autant plus qu'elle est extrêmement simple. On place le polymère dopé dans un erlenmeyer de 250 ml contenant 100 ml d'une solution ammoniacale (NH_4OH 2 M), puis on agite avec un barreau aimanté, à l'aide d'un agitateur magnétique. Le tout est ensuite mis dans une cuve à ultrasons (type SONOCLEAN[®], de LABO-MODERNE), et laissé sous sonification pendant plusieurs heures.

Après centrifugation (centrifugeuse BIOBLOCK SIGMA 320K, 4700 tr/min), le polymère est lavé à l'eau distillée puis centrifugé de nouveau, plusieurs fois de suite. Il est ensuite séché à 65°C dans une étuve sous vide primaire durant 8 heures.

Sur la figure II-17 sont présentés les spectres d'absorption infrarouge des deux polymères dédopés "au maximum".

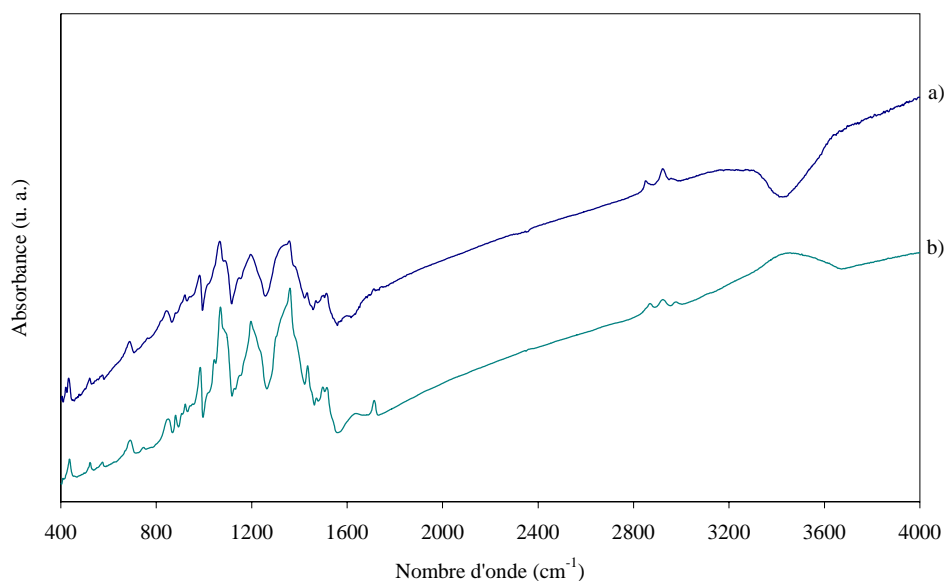


Figure II-17 : Spectres d'absorption infrarouge du PEDT synthétisé a) avec excès de FeCl_3 , b) avec des proportions stœchiométriques, et dédopé avec NH_4OH 2 M.

Comme on le voit sur les spectres d'absorption infrarouge, le PEDT n'est toujours pas entièrement dédopé, que ce soit en synthèse avec des proportions stœchiométriques ou non. En effet, les bandes observées sont toujours très larges. Il se peut que le fait d'utiliser l'eau

entraîne la formation d'oxyde ou d'hydroxyde de fer, non soluble dans l'ammoniaque, empêchant ainsi le dédopage intégral. Pour arriver à savoir d'où vient réellement le dopage de notre PEDT, et si nous pouvons arriver à le dédoper entièrement, il faut donc le synthétiser en milieu organique et anhydre, pour éviter la formation de ce composé.

A. 2 Milieu organique

Nous avons effectué une synthèse avec des proportions stœchiométriques en milieu organique. Dans un ballon tricol équipé d'une colonne réfrigérante, et sous atmosphère d'Argon, on verse 1 g d'EDT ($7,04 \cdot 10^{-3}$ mole) puis 1,14 g de FeCl_3 dans 100 ml de benzonitrile anhydre. On chauffe ensuite à reflux par bain d'huile sous agitation ($T_{\text{Eb}}(\text{benzonitrile})=188^\circ\text{C}$), et on laisse réagir pendant 5 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur verre fritté de porosité 3, et le précipité recueilli est ensuite lavé à l'éthanol (le benzonitrile y est miscible) puis centrifugé, plusieurs fois de suite. Il est ensuite séché dans une étuve sous vide primaire. On récupère environ 600 mg de polymère dopé (figure II-18a). Après dédopage avec NH_4OH 2 M, on obtient quasiment le même spectre IR (figure II-18b). Il est donc impossible de dédoper totalement le PEDT, comme l'avait déjà signalé Yamamoto (ref 12).

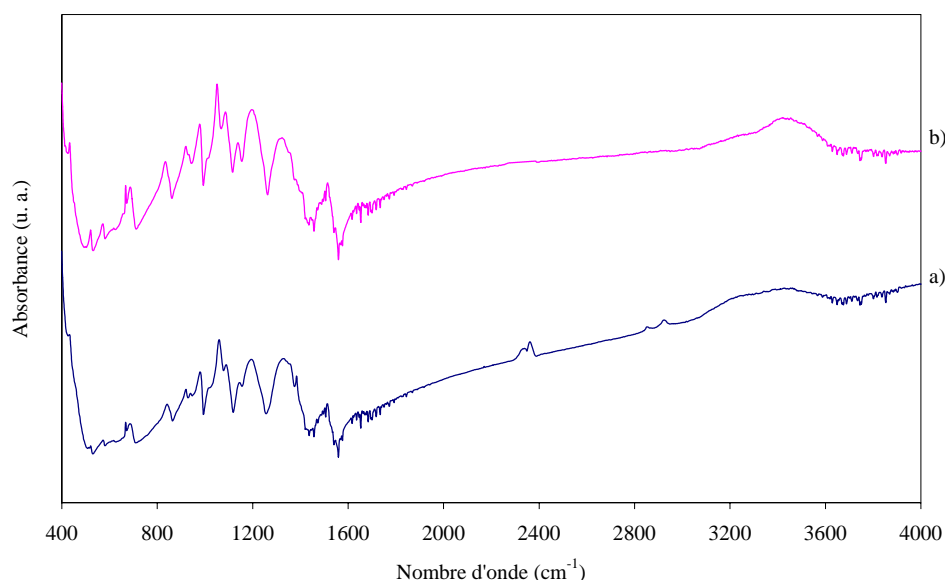


Figure II-18 : Spectres d'absorption infrarouge obtenus sur le PEDT synthétisé dans le benzonitrile : a) dopé, b) lavé avec NH_4OH 2 M.

A. 3 Caractérisations des polymères

- EDX

Nous avons voulu déterminer quelles étaient les espèces créées lors de la polymérisation oxydative de l'EDT avec FeCl_3 . Nous avons pour cela réalisé une étude élémentaire par EDX, et nous nous sommes intéressés au rapport Fe/Cl (en pourcentage atomique). Les différents produits ont été plaqués sur du scotch carboné, de façon à avoir des surfaces les plus planes possible, puis métallisés au carbone.

- ♦ Lorsque nous avons analysé le polymère "stœchiométrique" dopé, nous nous sommes aperçus que, selon l'endroit où nous nous plaçons, ce rapport variait de 0,37 à 0,87. Si nous avons uniquement FeCl_4^- , cette valeur serait de 0,25. Ces résultats indiquent une inhomogénéité de structure, peut-être due à des clusters de FeCl_4^- , ou encore de FeCl_3 , inclus dans le polymère. Il se peut également qu'un autre composé contenant du fer soit présent, par exemple un oxyde ou un hydroxyde formé par réaction avec l'eau. Il est à noter que, pour le polymère "stœchiométrique" dédopé, ni le fer ni le chlore ne sont détectés, indiquant une très faible proportion d'agent dopant, inférieure au seuil de détection de l'appareil.

- ♦ Pour le polymère synthétisé dans l'eau avec un excès de FeCl_3 puis dédopé, différents rapports calculés donnent des résultats très semblables, c'est-à-dire une valeur de 0,86.

Ces mesures de rapports atomiques présentent une certaine marge d'erreur, car elles doivent normalement être réalisées sur des produits plats, idéalement des couches minces. Comme nos polymères sont des poudres écrasées sur du scotch carboné, ces rapports peuvent être assez faussés si la surface choisie n'est pas assez plane.

- ♦ Le PEDT synthétisé dans le benzonitrile, réduit par NH_4OH et lavé à l'alcool montre un rapport moyen Fe/Cl égal à 4. Ce rapport élevé indique la présence d'un autre composé du fer dans la structure, qu'il n'a pas été possible de déterminer. Il se peut également qu'un peu de produit parti avec l'alcool se soit redéposé sur le polymère lors du séchage. Dans ce cas, le fer étant plus présent à la surface, le rapport atomique est plus élevé.

Un tableau récapitulatif de ces expériences est présenté ci-dessous :

PEDT	Fe/Cl
Aq. FeCl ₃ dopé	0,86
Aq. FeCl ₃ réduit	0,06
Aq. Stoechio dopé	0,37 - 0,87
Aq. Stoechio réduit	0,08
Org. réduit	4,14

Cette technique n'est donc pas assez précise pour nous indiquer les composés présents dans le polymère qui contribuent à son oxydation.

- Mesure SQUID

Afin de déterminer quels peuvent être les composés du fer qui ont été créés, nous avons effectué des mesures magnétiques sur nos polymères :

- ♦ Le polymère "stœchiométrique" dopé ainsi que le polymère synthétisé avec excès de FeCl₃ "quasi-neutre" ont été étudiés. Les résultats sont présentés sur les figures suivantes.

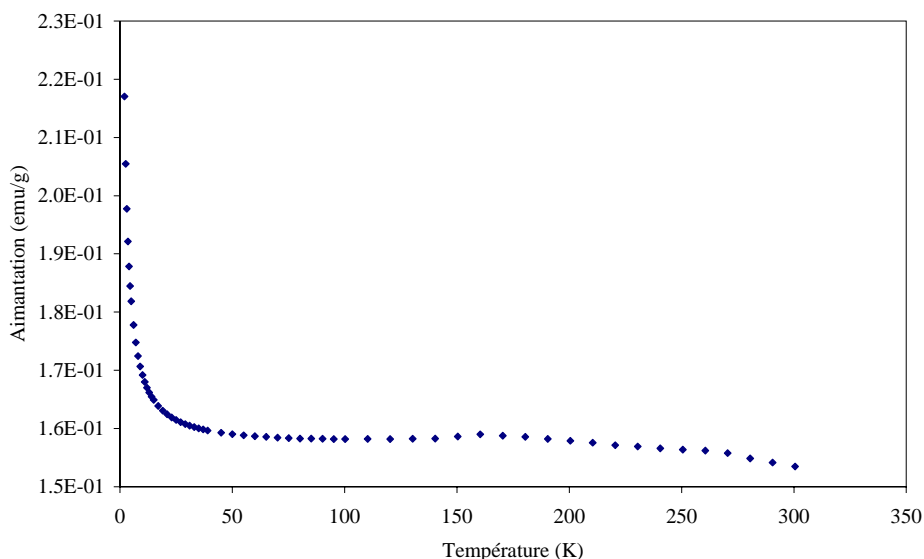


Figure II-19 : Aimantation du PEDT synthétisé avec un excès de FeCl₃ puis dédopé, en fonction de la température, pour un champ appliqué de 1000 Gauss.

L'évolution de l'aimantation du PEDT en fonction de la température, observée sur la figure II-19, n'est pas caractéristique d'une loi de Curie comme on l'attend, notamment à cause de la bosse observée vers 160 K. La courbe de l'aimantation en fonction du champ appliqué (figure II-20) montre un hystérésis, et indique un comportement ferromagnétique. Il est donc clair que le polymère contient des impuretés ferromagnétiques, mais il reste à déterminer sous quelle forme.

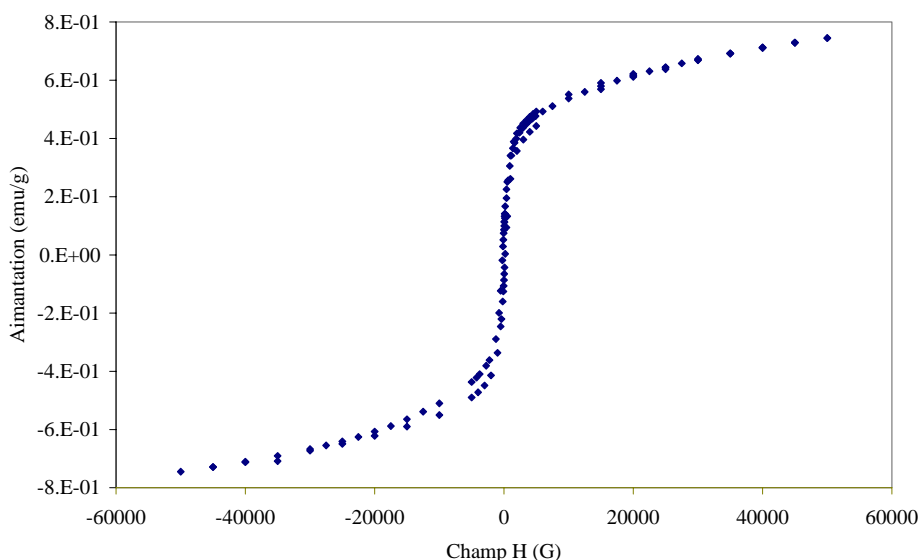


Figure II-20 : Aimantation en fonction du champ appliqué pour le même PEDT "aqueux" réduit.

♦ Le comportement du PEDT synthétisé en milieu organique est totalement différent : la loi de Curie rend bien compte des résultats observés (on n'observe pas de bosse, comme sur la figure II-19), et les mesures d'aimantation en fonction du champ ne montrent absolument aucun hystérésis (contrairement à la figure II-20). Le comportement de ce produit est dit du type superparamagnétique, ce ne serait donc pas un oxyde de fer qui serait présent, mais en tout cas un composé comportant du Fe^{3+} .

- Mössbauer

♦ La spectroscopie Mössbauer nécessitant d'avoir une certaine quantité de fer présente, nous avons tout d'abord analysé le PEDT contenant un excès de FeCl_3 , avec une sonde au ^{56}Fe . Le résultat est plus complexe que prévu puisque, bien que cela nous permette d'affirmer que nous avons uniquement du Fe^{3+} , il semble que nous soyons en présence de deux sortes de sites distincts. Ces résultats nous confortent donc dans notre hypothèse sur la présence de

composés différents contenant du fer. Le polymère "stœchiométrique" donne un résultat semblable.

- ♦ La quantité de fer présent dans le polymère synthétisé en milieu organique était peut-être trop faible, car nous n'avons pu déterminer les sites de fer.

- Diffraction des rayons X

Les échantillons analysés ont été broyés dans un mortier d'agate puis versés dans un capillaire de Lindemann de diamètre 0,6 mm. Celui-ci a ensuite été placé sur un montage de diffractométrie X INEL CPS 120, équipé d'un détecteur courbe multicanaux d'une ouverture angulaire de 120°. Les diffractogrammes ont été obtenus après une nuit d'acquisition.

- ♦ Le diffractogramme du polymère "aqueux stœchiométrique" réduit est présenté figure II-21. Il nous apprend essentiellement deux choses : le polymère est très amorphe, mais la succession de "bosses" permet de dire qu'il ne l'est pas totalement. En effet, un polymère totalement amorphe donnerait une seule énorme bosse. On remarque également plusieurs pics très fins, caractéristiques d'une impureté minérale présente dans le matériau. Après une recherche dans une base de données de diffractogrammes de produits minéraux, il ressort que cette impureté est en fait de l'oxyde de fer Fe_2O_3 .

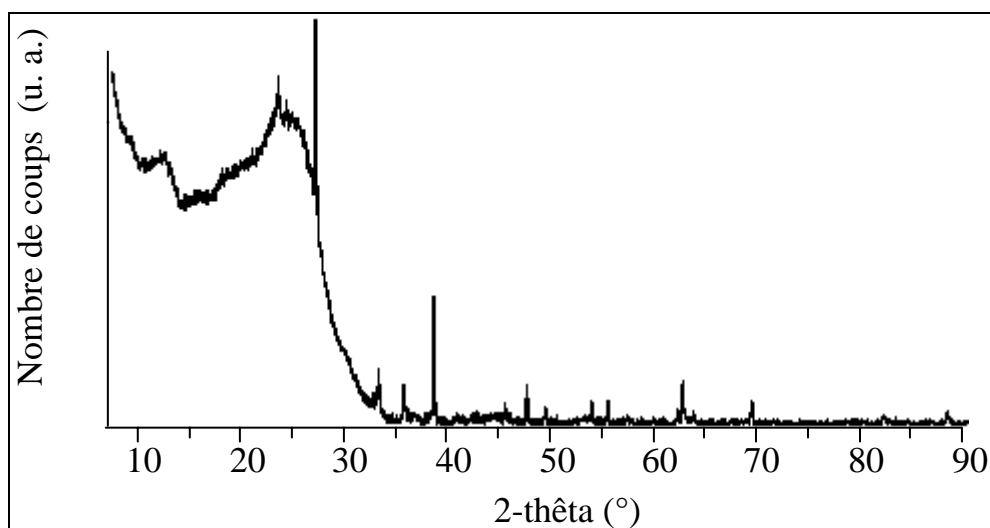


Figure II-21 : Diffractogramme obtenu sur le PEDT "aqueux stœchiométrique" réduit par NH_4OH 2 M, après soustraction de la ligne de base.

Afin d'éliminer cet oxyde de fer, nous avons poussé plus loin la manipulation, en lavant le polymère avec une solution MeOH/HCl 2 M. Il est versé dans 50 ml de cette solution, et le tout est passé aux ultrasons 4 heures, avant centrifugation puis lavage plusieurs fois avec cette même solution. La figure II-22 représente le spectre d'absorption infrarouge du PEDT "stœchiométrique" après ce traitement.

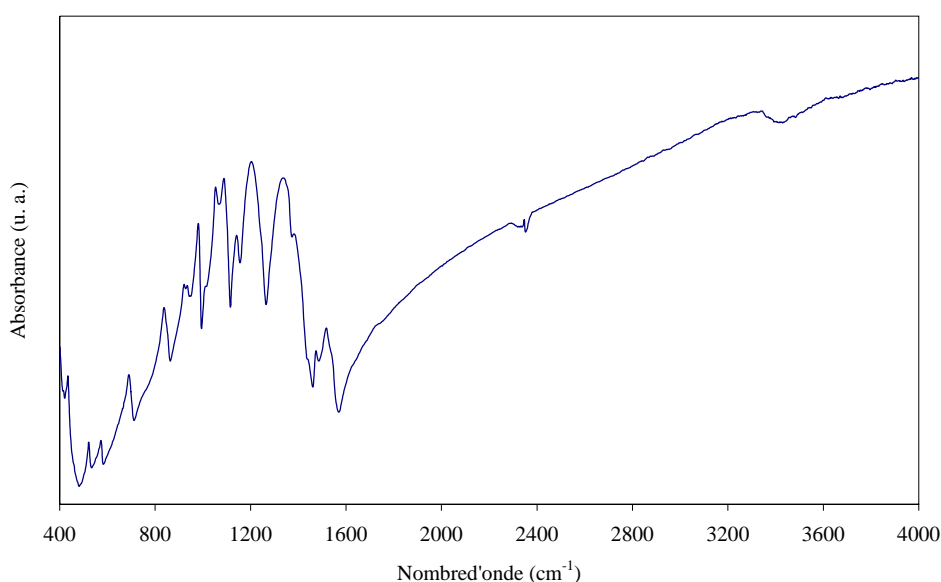


Figure II-22 : Spectre d'absorption infrarouge du PEDT aqueux lavé avec MeOH/HCl 2 M.

♦ L'intensité du diffractogramme du PEDT "organique" est moindre, mais on peut remarquer une meilleure homogénéité du polymère, même s'il est toujours amorphe (figure II-23). Cette affirmation est essentiellement basée sur la forme du pic "principal", qui est mieux défini. Pour une meilleure lisibilité, le diffractogramme de la figure II-23 est présenté non corrigé de la ligne de base.

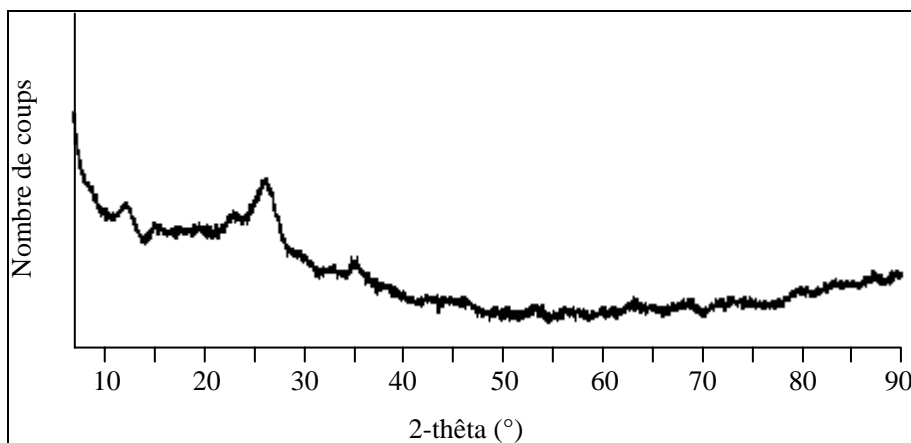


Figure II-23 : Diffractogramme obtenu sur le PEDT "organique".

Conclusion

Nous avons synthétisé le PEDT par voie oxydative, en faisant réagir le monomère avec du FeCl_3 . En milieu aqueux, le polymère résultant contient des impuretés ferromagnétiques, même après réduction à l'ammoniaque. L'étude par spectrométrie Mössbauer permet de déterminer deux types de sites différents dans le polymère, qui contiennent du Fe^{3+} . Une étude par diffraction des rayons X (DRX) a permis d'identifier l'impureté comme étant de l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Même après lavage avec une solution acide, qui permet de dissoudre cet oxyde, une partie est toujours présente dans le PEDT. Pour éviter la formation de ce composé, nous avons synthétisé ce polymère dans le benzonitrile. Effectivement, cet oxyde n'est plus présent, et le comportement magnétique du polymère est totalement différent. De plus, la DRX montre un polymère beaucoup mieux organisé. Cependant, le fer et le chlore sont toujours présents ; le rapport Fe/Cl calculé est l'inverse de celui attendu, si l'on considère que le dopant est FeCl_4^- .

V-B Synthèse par polycondensation

Très récemment, Yamamoto et Abla (ref 12) ont publié la synthèse du PEDT par polycondensation déhalogénative, permettant d'obtenir un polymère à l'état neutre. La même synthèse a été réalisée par François Tran-Van, du LPME de Cergy Pontoise, sous la direction du professeur Claude Chevrot.

Cette synthèse est décrite ci-dessous (ref 13) :

*** Synthèse du 2,5-dibromo-3,4-éthylènedioxythiophène**

3 g de 3,4-éthylènedioxythiophène ainsi que 8 g de N-bromosuccinimide sont dissous dans un mélange 50 ml CHCl_3 /50 ml acide acétique glacial. Cette solution est agitée à température ambiante pendant 2 heures 30 puis versée dans 200 ml d'eau distillée. On sépare les deux phases, puis la phase organique est neutralisée par NaHCO_3 . Après filtration, le solvant est éliminé par évaporation rotative. Le produit recueilli est alors purifié par chromatographie, avec CHCl_3 comme éluant. On obtient 4,6 g de cristaux blancs, ce qui donne un rendement de 73 %. Les caractéristiques de ce produit sont les suivantes : Mp : 90°C – ^1H RMN (CDCl_3) : $\delta=4,5$ ppm, singulet, CH_2 – ^{13}C RMN (CDCl_3) : $\delta=140,1$; 85,9 ; 65,3 ppm.

*** Zinc activé**

Sous atmosphère inerte, 100 ml d'acide acétique glacial sont ajoutés à 5 g de poudre de zinc (Merck), et le tout est agité pendant une heure. Le mélange est alors filtré sur un verre fritté de porosité 3 et lavé avec de l'éther. Le zinc activé est enfin séché sous vide.

*** Préparation des produits**

La triphénylphosphine (Merck) a été recristallisée dans l'hexane. Le catalyseur complexe au nickel (NiBr_2 -2,2-bipyridine) a été préparé selon la méthode utilisée par Siove et coll. (ref 14). Le N,N-diméthylacétamide (DMA) a été distillé sous pression réduite sur hydruure de calcium (CaH_2).

*** Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) neutre**

Toute la réaction se produit sous courant d'Argon. Dans un ballon de 10 ml sont introduits 0,063 g ($0,166 \cdot 10^{-3}$ moles) de NiBr_2 -2,2-bipyridine, 0,52 g ($2 \cdot 10^{-3}$ moles) de triphénylphosphine et 1 g ($3,3 \cdot 10^{-3}$ moles) de 2,5-dibromo-3,4-éthylènedioxythiophène. 0,67 g ($10,3 \cdot 10^{-3}$ moles) de zinc activé puis 6,6 ml de DMA sont ensuite ajoutés. Le milieu réactionnel prend rapidement une teinte rouge sang. Une agitation vigoureuse permet de garder le contenu du ballon homogène. La réaction est maintenue pendant 2 heures et demies, toujours sous courant d'Argon. La coloration du milieu reste inchangée, ce qui permet de supposer que la réaction se poursuit. Cette réaction est alors maintenue une heure de plus, puis le contenu visqueux du ballon est progressivement versé dans 200 ml d'une solution d'acide sulfurique à 5 %, afin d'éliminer les composés inorganiques tels que le zinc. Un précipité noir se forme. La solution est filtrée, rincée trois fois avec 50 ml d'eau (on obtient alors un pH neutre), deux fois avec 50 ml d'éther pour éliminer le complexe de nickel, puis trois fois avec 10 ml de méthanol. Après évaporation sous vide, une poudre violet sombre est isolée, avec un rendement de 72 %.

Un point important à noter est la solubilité partielle de ce produit, dans le DMA et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Son électroactivité a donc pu être étudiée en déposant une partie de cette fraction soluble sur une électrode de platine, dans un électrolyte composé de 0,1 M TBABF₄ dans le dichlorométhane. Cette étude a été réalisée par François Tran-Van. Contrairement au PEDT synthétisé par un processus anodique, on observe deux pics d'oxydation à + 0,15 et + 0,5 V/ECS (contre un seul à + 0,22 V), et un seul, bien défini, en réduction à + 0,3 V (contre aucun). En absorption optique, ce polymère dissous dans le DMA montre une bande centrée à 500 nm, correspondant à la transition $\pi-\pi^*$ des chaînes courtes. Son gap correspond également à celui décrit dans la littérature, c'est-à-dire 1,7 eV.

L'écart observé dans la position du sommet du pic d'absorption optique (environ 100 nm) nous laisse supposer des chaînes très courtes pour ce produit ; ce pourrait même être un oligomère de l'EDT (molécule composée de quelques unités EDT). Nous avons effectué l'étude de ce composé par les méthodes disponibles au laboratoire (diffusion Raman, absorption infrarouge), ainsi que par diffraction des rayons X.

Les spectres d'absorption infrarouge montrent des bandes fines et bien résolues. Nous retrouvons le spectre présenté par Yamamoto (ref 12). Il est de plus très intéressant de noter que les positions des bandes correspondent presque parfaitement aux fréquences calculées, dans notre modélisation des modes de vibration du PEDT neutre, qui est présentée au chapitre 3. Sa comparaison avec notre PEDT, obtenu par oxydation chimique en milieu aqueux puis réduit au maximum (méthode décrite plus haut), est présentée sur les figures II-24 (infrarouge) et II-25 (diffusion Raman à 1064 nm).

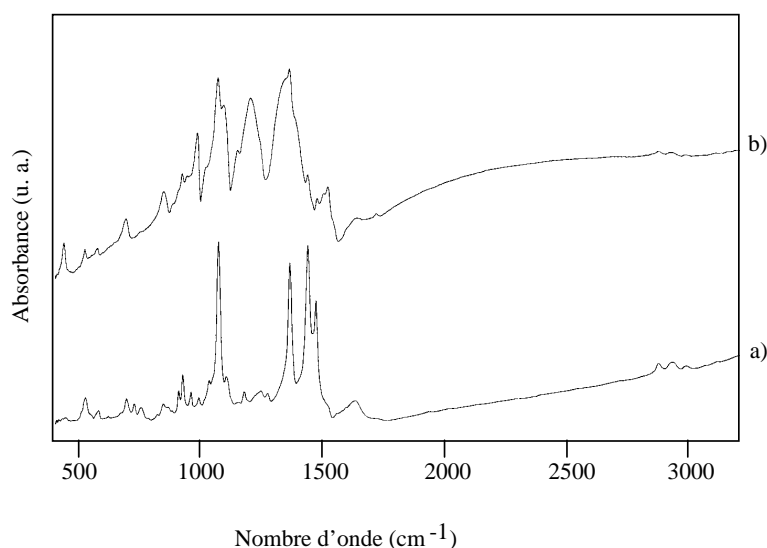


Figure II-24 : Comparaison entre les spectres d'absorption infrarouge du PEDT : a) synthétisé neutre et b) réalisé par voie oxydative, réduit par NH_4OH 2 M.

Il est évident que ce produit n'est absolument pas dopé, aucune bande large n'est visible en absorption infrarouge, comme c'est clairement le cas pour le nôtre (figure II-24b). En diffusion Raman (figure II-25), la principale différence est la bande la plus intense, qui est plus large dans le cas du polymère oxydatif réduit, et qui est légèrement décalée vers les nombres d'onde inférieurs, indiquant un début de dopage. La question de savoir si nous avons réellement affaire au polymère ou à un oligomère, et dans ce cas quelle peut être sa longueur,

reste posée. Malheureusement, l'insolubilité du produit ne nous permettra pas de répondre de façon claire.

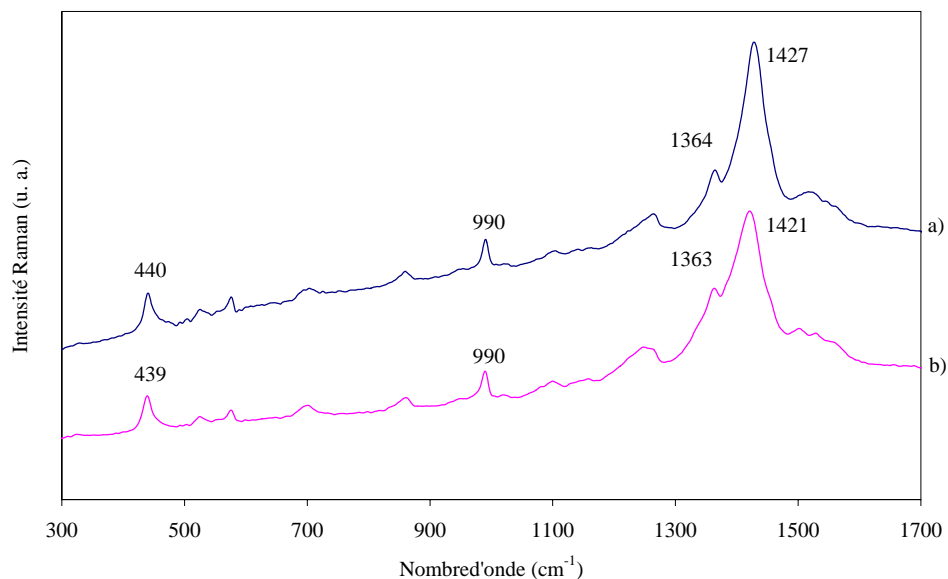


Figure II-25 : Spectres de diffusion Raman (1064 nm) du PEDT a) synthétisé neutre et b) réalisé par voie oxydative, réduit par NH_4OH 2 M.

♦ Le diffractogramme X obtenu sur ce produit neutre a été réalisé durant une nuit, soit environ 16 heures, et est comparé à celui du PEDT oxydatif réduit sur la figure II-26. Il est clairement visible sur ces diffractogrammes qu'il est beaucoup plus cristallisé que le PEDT réalisé par voie oxydative, ce qui pourrait conforter l'idée de la synthèse d'un oligomère.

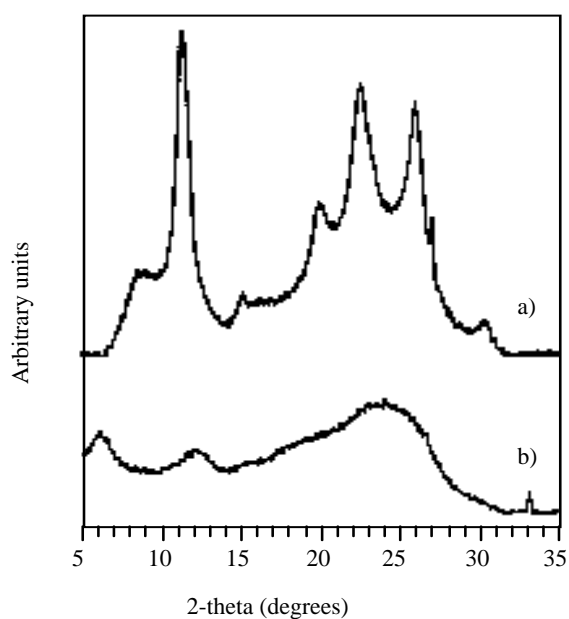


Figure II-26 : Comparaison entre les diffractogrammes de PEDT :

a) synthétisé neutre et b) réalisé par voie oxydative

♦ En absorption infrarouge, la différence est également très nette, puisqu'il est clair que le polymère oxydatif n'est pas entièrement dédopé. Cela avait déjà été décrit par Yamamoto (ref 12), et fréquemment observé pour les polythiophènes "chimiques" : même avec un traitement à l'hydrazine, le dédopage est partiel. Ceci est expliqué par la bonne stabilité du polymère dopé à l'air et par son faible gap (1,6 eV).

♦ L'étude de ce "polymère" neutre par diffusion Raman à différentes longueurs d'onde (457, 514, 676 et 1064 nm) montre une faible dispersion de fréquence de la bande principale correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=C, s'étendant de 1440 cm^{-1} pour le bleu à 1423 cm^{-1} pour le rouge. L'infrarouge étant hors résonance, le pic observé est moyenné ; il est situé à 1427 cm^{-1} . Ceci indique une assez bonne homogénéité des longueurs de conjugaison des chaînes, mais ne précise malheureusement pas la longueur de celles-ci. Si l'on compare à notre PEDT électrochimique neutre, la dispersion est du même ordre de grandeur, puisqu'elle s'étend de 1434 cm^{-1} dans le bleu à 1423 cm^{-1} dans l'infrarouge. Bien que les écarts soient faibles, on peut toutefois remarquer que la fréquence de cette bande diminue du bleu à l'infrarouge, alors que pour ce PEDT synthétisé neutre la fréquence minimale est observée dans le rouge.

CONCLUSION

Nous avons réalisé la synthèse et le dopage électrochimiques du PEDT, que nous avons suivi par absorption optique et diffusion Raman. L'étude des propriétés optiques de ce polymère, corrélée avec une étude RPE, permet de suivre l'évolution de la densité électronique le long de la chaîne polymère, notamment en mettant en évidence la "signature optique" des différentes espèces chargées créées.

Le dimère bis-EDT a été synthétisé, et ses propriétés optiques ainsi que celles de son polymère ont été comparées à celles du monomère et du PEDT : elles sont très similaires.

Le PEDT a également été synthétisé par voie chimique, et nos études ont montré que, malgré différents traitements réducteurs, nous n'avons pas pu le dédoper entièrement.

Enfin, nous avons étudié le PEDT synthétisé par une nouvelle voie, donnant directement un produit neutre. Les différents résultats obtenus laissent à penser qu'il s'agirait plutôt d'un oligomère.

BIBLIOGRAPHIE

- 01 Product Information, trial product AI 4060
- 02 E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.* 101, **1983**, 149
- 03 H. Randriamahazaka, V. Noël, C. Chevrot, *J. Electroanal. Chem.* 472, **1999**, 103-111
- 04 N. Sakmeche, J. J. Aaron, M. Fall, S. Aeiya, M. Jouini, J. C. Lacroix and P. C. Lacaze, *Chem. Comm.* **1996**, 2723
- 05 X. Chen, K-Z. Xing, O. Inganäs, *Chem. Mat.* 8, **1996**, 2439-2443
- 06 A. O. Patil, A. J. Heeger and F. Wudl, *Chem. Rev.* 88, **1988**, 183
- 07 M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang and F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.* 369, **1994**, 87-92
- 08 Guy Louarn, thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, **1992**
- 09 J-M. Raimundo, thèse de Doctorat de l'Université d'Angers, **1999**
- 10 S. Akoudad, J. Roncali, *Synth. Met.* 93, **1998**, 111
- 11 R. Corradi, S. P. Armes, *Synth. Met.* 84, **1997**, 453-454
- 12 T. Yamamoto, M. Abla, *Synth. Met.* 100, **1999**, 237
- 13 F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer and C. Chevrot, soumis à *J. Mater. Chem.*
- 14 A. Siove, D. Ades, C. Chevrot, G. Froyer, *Makromol. Chem.* 190, **1989**, 1361

CHAPITRE 3

Chapitre 3

ANALYSE VIBRATIONNELLE DU PEDT

INTRODUCTION

Afin de mieux interpréter les spectres expérimentaux et de comprendre les modifications de la structure électronique induites lors du dopage sur la chaîne polymère, nous avons développé un modèle dynamique basé sur le champ de force de valence. Nous avons tout d'abord appliqué ce modèle afin d'avoir une description précise des modes fondamentaux (ou normaux) des vibrations du PEDT et de son monomère, ainsi que leurs fréquences de vibration. L'attribution des bandes expérimentales à ces différents modes de vibration va nous permettre de suivre l'évolution des liaisons, au cours de ce dopage, en terme de constantes de force, et que tenterons de relier à la densité électronique le long de la chaîne.

Enfin, nous serons en mesure de proposer un mécanisme du processus se produisant lors du passage de l'état neutre, isolant, à l'état oxydé, conducteur, du polymère.

I - THEORIE DES GROUPES - DENOMBREMENT DES MODES

Les mouvements internes d'une molécule en vibration, qui peuvent paraître complexes, sont en fait le résultat de la superposition d'un certain nombre de mouvements vibrationnels simples qu'on appelle modes normaux de vibration. Chacun de ces modes possède une fréquence propre déterminée.

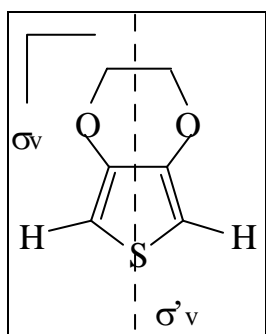
Afin de déterminer les modes susceptibles d'être observés expérimentalement, on utilise la théorie des groupes. Elle nous permet de calculer le nombre de modes que possède une molécule, ainsi que leur symétrie, et ceci assez facilement. Une fois connu le groupe de symétrie de la molécule concernée, il suffit d'appliquer les opérations de symétrie de ce groupe à l'ensemble des vecteurs de déplacements cartésiens, afin d'obtenir la représentation réductible de la molécule. Sa décomposition en représentations irréductibles fournit alors le nombre et la symétrie des modes normaux de vibration, une fois retranchés les modes externes, correspondant aux rotations et aux translations.

Pour chaque groupe de symétrie existant on dispose de tables de caractères, qui fournissent toutes les données indispensables au calcul. Nous avons donc effectué le dénombrement des

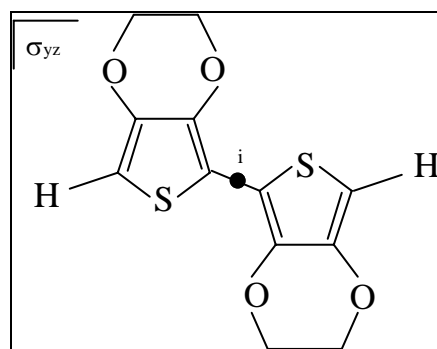
modes de vibration, pour le monomère, le dimère et le polymère.

Dans les hypothèses simplificatrices de molécule et polymère plans (atomes d'oxygène et de carbone du groupement dioxyéthylène dans le plan des cycles thiophènes) et de polymère infiniment long, les groupes de symétrie de l'EDT, du bis-EDT et du PEDT sont respectivement les groupes C_{2v} , C_{2h} et D_{2h} (figure III-1).

a)



b)



c)

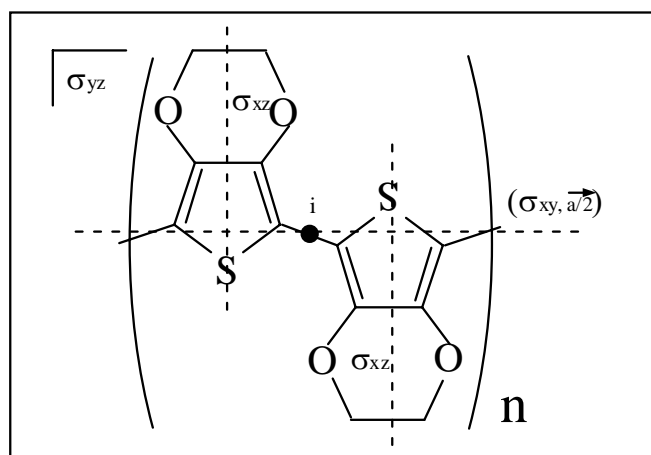


Figure III-1 : Géométries utilisées pour nos dénombrements : a) EDT, b) bis-EDT, c) PEDT.

- **Le monomère : l'EDT**

Le plan de symétrie σ_v sépare les modes en deux groupes suivant que les déplacements se situent dans le plan ou perpendiculairement à celui-ci. La table de caractères de ce groupe est présentée dans le tableau suivant :

C _{2v}	E	C ₂	σ _v	σ' _v	Rot + trans	Polarisabilité
A ₁	1	1	1	1	z	x ² , y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	xy
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y	xz
B ₂	1	-1	-1	1	y, R _x	yz

Représentation réductible :

$$\Gamma_M = 14A_1 \oplus 8A_2 \oplus 14B_1 \oplus 9B_2$$

Dans notre modèle, nous nous intéresserons exclusivement aux modes dans le plan de la molécule, c'est-à-dire les modes possédant un caractère + 1 par rapport au plan σ_v. Nous ne tiendrons donc compte que des modes A₁ et B₁.

Représentation dans le plan :

$$\Gamma^{\text{plan}} = 14A_1 \oplus 14B_1$$

Le dénombrement pour les modes de vibration de fréquences non nulles, c'est-à-dire après élimination des modes correspondant aux translations et rotations, conduit à :

$$\Gamma^{\text{plan}} = 13A_1 \oplus 12B_1$$

Le monomère possède donc 13 modes de symétrie A₁ et 12 modes de vibration de symétrie B₁ (dans le plan de la molécule), et tous sont actifs en infrarouge et en Raman.

On doit donc s'attendre à observer 39 raies expérimentales sur les spectres de diffusion Raman et 32 raies sur les spectres d'absorption infrarouge, dont 25 sont dues aux modes dans le plan (notons qu'il peut aussi exister des bandes harmoniques ou des bandes de combinaisons).

- **Le dimère : bis-EDT**

Afin de faciliter l'attribution des bandes vibrationnelles des polymères, nous avons souvent recours à l'étude des "oligomères" et du monomère. Ces molécules présentent des raies caractéristiques des hétérocycles qui les composent. Dans le cas présent, cette étude n'a été possible que sur le dimère ; nous n'avons pu travailler sur d'autres oligomères. En effet, comme l'a expliqué Sotzing (ref 01), ces derniers présentent des potentiels d'oxydation

beaucoup plus faibles que le monomère ; ainsi le trimère de l'EDT requiert déjà des conditions de stockage et d'utilisation très précises, sous peine de polymérisation spontanée.

Le groupe de symétrie de cette molécule est le groupe C_{2h} , dont voici la table de caractères :

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	Rot + trans	Polarisabilité
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_y, R_x	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

Représentation réductible :

$$\Gamma_M = 26 A_g \oplus 16 B_g \oplus 16 A_u \oplus 26 B_u$$

On s'intéresse uniquement aux modes dans le plan de la molécule.

Représentation dans le plan :

$$\Gamma^{\text{plan}} = 26 A_g \oplus 26 B_u$$

Le dénombrement pour les modes de vibration de fréquences non nulles, c'est-à-dire après élimination des modes correspondant aux translations et rotations, conduit à :

$$\Gamma^{\text{plan}} = 25 A_g \oplus 24 B_u$$

Le monomère possède donc 25 modes de symétrie A_g actifs en diffusion Raman, et 24 modes de vibration de symétrie B_u (dans le plan de la molécule) actifs en infrarouge.

On doit donc s'attendre à observer 39 raies expérimentales sur les spectres de diffusion Raman et 39 raies sur les spectres absorption infrarouge.

• Le polymère

Ce polymère a, pour un vecteur d'onde nul, un groupe isomorphe au groupe ponctuel D_{2h} , dont voici la table de caractères :

D _{2h}	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Rot + trans	Polarisabilité
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1		x ² , y ² , z ²
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R _z	xy
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R _y	xz
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R _x	yz
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

Nous effectuons les mêmes calculs que précédemment, en nous intéressant toujours aux vibrations dans le plan.

Représentation réductible :

$$\Gamma_M = 12A_g \oplus 7B_{1g} \oplus 8B_{2g} \oplus 12B_{3g} \oplus 7A_u \oplus 12B_{1u} \oplus 12B_{2u} \oplus 8B_{3u}$$

Représentation dans le plan de la chaîne :

$$\Gamma^{\text{plan}} = 12A_g \oplus 12B_{3g} \oplus 12B_{1u} \oplus 12B_{2u}$$

Après élimination des modes correspondant aux translations et rotations, on arrive au dénombrement suivant :

$$\Gamma^{\text{plan}} = 12A_g \oplus 11B_{3g} \oplus 11B_{1u} \oplus 11B_{2u}$$

On doit donc s'attendre à trouver 29 bandes en absorption infrarouge dont 22 dues aux modes dans le plan, et 36 raies en diffusion Raman dont 23 dues aux modes dans le plan.

II - ANALYSE THÉORIQUE – FORMALISME

Afin d'interpréter les spectres vibrationnels de diffusion Raman et d'absorption infrarouge, nous avons développé un modèle de champ de force de valence caractérisé par un jeu de constantes de force. Ce modèle présente l'avantage de tenir compte des liaisons chimiques covalentes qui existent dans des composés organiques.

Le nombre de constantes de force et leurs valeurs sont déterminés pour rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux. Les fréquences théoriques sont obtenues par diagonalisation de la matrice dynamique de Fourier. A chaque fréquence correspond un mode propre vibrationnel associé. L'attribution des modes expérimentaux guide alors tous les calculs.

Le formalisme utilisé est celui de la matrice dynamique pour les molécules, et celui de la matrice dynamique de Fourier appliquée au cas d'un cristal unidimensionnel pour les polymères. Cette matrice dynamique de Fourier, calculée sur la base des déplacements cartésiens, doit être explicitée en fonction de la matrice dynamique exprimée sur la base des coordonnées internes (Annexe 2). Cette dernière matrice est directement construite à partir des constantes de force.

II-1 Matrice dynamique interne et cartésienne

Dans notre modèle de constantes de force, la matrice dynamique s'exprime directement sur la base des coordonnées internes. D'autre part, nous avons tenu compte de la symétrie, ce qui nous a permis d'exprimer cette matrice sur les coordonnées internes dans le plan et de symétriser, par rapport aux différents éléments de symétrie de chaque molécule. Ceci permet de la diagonaliser en plusieurs blocs, ce qui limite considérablement les temps de calculs et permet de classer les modes selon leur symétrie.

Le calcul du passage de la matrice de Fourier exprimée dans la base cartésienne à la matrice dynamique exprimée en fonction des constantes de force, est détaillé dans la thèse de J.-Y. Mévellec (ref 02). L'expression de $D(\vec{k})$ est alors en notation matricielle :

$$[D(\vec{k})] = [M^{1/2}] [B_{op}(\vec{k})^+] [F_{op}^i(\vec{k})] [B_{op}(\vec{k})] [M^{1/2}]$$

où :

$$[B_{op}(\vec{k})^+] = \sum_{\ell} [B_{\ell}] e^{i\vec{k}\vec{\pi}(\ell')}$$

$[B_{\ell}]$ est un bloc de la matrice de passage B des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes et est défini par :

$$[R_{\ell}] = [B_{\ell'}][X_{\ell} + \ell']$$

$[R_{\ell}]$ est la matrice colonne des coordonnées internes relatives à la maille ℓ et

$[X_{\ell} + \ell']$ celle des coordonnées cartésiennes relatives à la maille $\ell + \ell'$

$$[F_{op}^i(\vec{k})] \text{ a pour expression : } [F_{op}^i(\vec{k})] = \sum_{\ell} [F_{\ell}^i] e^{i\vec{k}\vec{\pi}(\ell')}$$

$[F_{\ell}^i]$ est un bloc de la matrice F^i des constantes de force, exprimé sur les coordonnées internes dont les éléments sont définis par :

$$\left[F_{\ell}^i \right]_{nm} = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial R_0^n \times \partial R_{\ell}^m} \right]$$

II-2 Optimisation des constantes de force

Le but du modèle est de rendre compte des vibrations pour un grand nombre de polymères conjugués. Les constantes de force relatives aux cycles thiophène et oxyéthylène ont été déterminées à l'aide des fréquences expérimentales du dioxane et du thiophène. Un grand nombre de constantes de force intracycles ont été considérées identiques dans les oligomères et les polymères. Seules celles relatives aux angles et aux liaisons de la parasubstitution diffèrent de celles du monomère.

Les constantes de force ont alors été ajustées par une méthode de moindres carrés, c'est-à-dire, par la minimisation de l'expression suivante :

$$X = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\omega_i^{\text{exp}} - \omega_i^{\text{calc}} \right)^2}$$

ω_i^{exp} et ω_i^{calc} représentent les fréquences expérimentale et calculée du mode i . La sommation est faite sur les N modes utilisés pour la minimisation.

II-3 Présentation du modèle

• Géométrie :

Les géométries utilisées lors des études des polymères et des molécules modèles ont été trouvées dans la littérature et sont issues de résultats obtenus par diffraction de rayons X ou de calcul de chimie quantique basé sur le recouvrement d'orbitales moléculaires (MNDO), sur le thiophène et le dioxane. Généralement, afin de simplifier nos calculs, nous avons considéré toutes les molécules planes.

Nous présentons ici la géométrie utilisée pour le monomère :

Thiophène

C=C = 1,32 Å

C-C = 1,42 Å

C-S = 1,71 Å

Cycle oxyéthylène

C-C = 1,44 Å

C-O = 1,35 Å

C-H = 1,08 Å

$$\text{C-H} = 1,08 \text{ \AA}$$

$$\text{C-O-C} = \text{C-C-O} = 120^\circ$$

$$\text{C=C-S} = 111^\circ$$

$$\text{O-C-H} = \text{C-C-H} = 109^\circ$$

$$\text{C-S-C} = 92^\circ$$

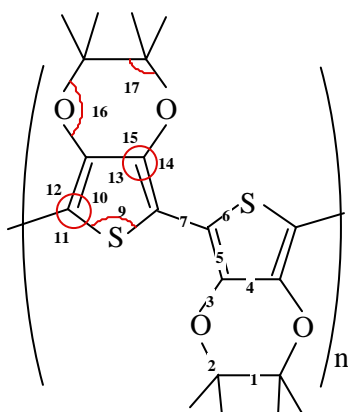
$$\text{H-C-H} = 109^\circ$$

$$\text{C-C=C} = 116^\circ$$

- **Champ de force de valence :**

Le champ de force de valence a été choisi pour représenter le mieux possible les liaisons chimiques covalentes. Les constantes de force ont été définies de manière simple à partir des coordonnées internes auxquelles elles se rapportent. A titre d'exemple, nous explicitons les constantes décrivant le champ de force de valence associé au cycle thiophène. L'ensemble de ces constantes est présenté sur la figure III-2.

Coordonnées internes



Principales constantes de force

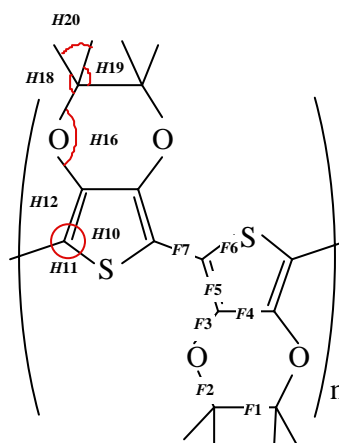


Figure III-2 : Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.

Elongation de valence :	$\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$	F_4^2
	$\text{C}_\alpha\text{=C}_\beta$	F_5^2
	C-S	F_6^2

Déformation angulaire :	$C_{\alpha}-S-C_{\alpha}$		H_9^2
	$O-C_{\beta}=C_{\alpha}$		H_{14}^2
	$C_{\beta}=C_{\alpha}-S$		H_{10}^2
	$C_{\beta}-C_{\beta}=C_{\alpha}$		H_{13}^2
Interactions :	$C_{\beta}=C_{\alpha}$	$C_{\beta}-C_{\beta}$	F_{4-5}
	$C_{\alpha}-S$	$C_{\beta}=C_{\alpha}$	F_{5-6}
	$S-C_{\alpha}-C_{ext}$	$C_{\alpha}-C_{ext}$	F_{11-7}

III - FILIATIONS ET ATTRIBUTIONS

- **Commentaires**

Nous nous sommes limités à l'étude des fréquences comprises entre 400 et 1600 cm^{-1} , zone où l'on retrouve les vibrations correspondant aux élongations et aux déformations angulaires des liaisons de valence. Il nous sera cependant possible de donner une interprétation des bandes vibrationnelles observées aux fréquences inférieures ou supérieures à cette zone, bien que ces fréquences n'apportent que peu de renseignements quant à la structure de la chaîne conductrice.

En dessous de 400 cm^{-1} , les modes observés correspondent essentiellement à des mélanges de rotation et de translation des cycles entre eux. Ils restent particulièrement délicats à attribuer car souvent de très faible intensité en Raman, et difficile à identifier en infrarouge (nombreux modes "hors-plan" dans cette même région). Notons que ces modes sont principalement sensibles aux constantes de force associées aux angles et aux différents couplages, constantes qui ne présentent qu'un intérêt limité dans le cadre de nos objectifs.

Comme point de départ de toutes les filiations que nous allons réaliser, nous avons pris les résultats obtenus auparavant sur les molécules de thiophène (ref 03) et de p-dioxane (ref 05). En effet, ces deux molécules correspondent aux différentes parties de la molécule de monomère, et sont bien connues du point de vue calcul vibrationnel. De plus, bien que certains modes soient fortement déplacés ou transformés lors des substitutions successives, un grand nombre de modes restent caractéristiques de l'hétérocycle et du groupement

dioxyéthylène (anneau). Nous avons ensuite pris comme références les attributions effectuées pour le polythiophène (ref 03) et le poly(dibutoxybithiophène), ainsi que celles d'autres composés proches trouvés dans la littérature. Nous pouvons noter qu'une étude *in situ* en infrarouge (par réflexion) a été réalisée (ref 04), mais les auteurs ont attribué les bandes obtenues grâce à des travaux antérieurs effectués dans notre laboratoire ; nous pourrions donc seulement comparer les positions des bandes des spectres obtenus sur leur polymère neutre à nos calculs.

Les spectres vibrationnels du 1,4-dioxane sont présentés sur la figure III-3. On remarque un grand nombre de bandes actives en infrarouge et en Raman bien connues dans la littérature (ref 05). Nous avons reporté les principales fréquences et leur attribution dans le tableau I.

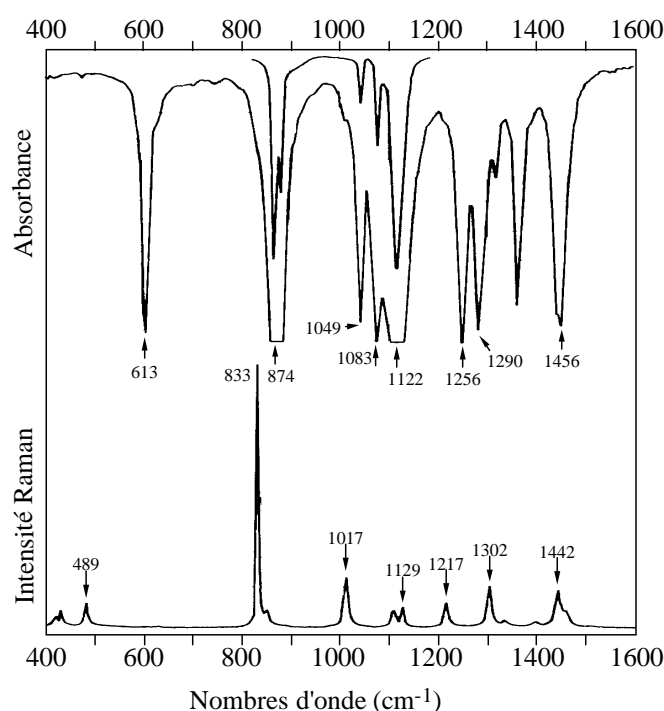


Figure III-3 : Spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge du 1,4-dioxane.

• Monomère : l'EDT

♦ Diffusion Raman

Le spectre de diffusion Raman de l'EDT pour la gamme 400-1600 cm^{-1} est présenté sur la figure III-4, pour une longueur d'onde d'excitation de 1064 nm. Il présente quinze bandes intenses pointées à 766, 834, 860, 891, 1185, 1248, 1271, 1366, 1424, 1453, 1487, 2874,

2921, 2988 et 3109 cm^{-1} et sept bandes de faible intensité à 678, 935, 1023, 1058, 1100, 1137 et 1584 cm^{-1} .

♦ Absorption infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge de l'EDT est également présenté figure III-4. Un grand nombre de bandes est observé avec des intensités très différentes. On notera simplement la complète correspondance de ces fréquences avec celles obtenues en diffusion Raman.

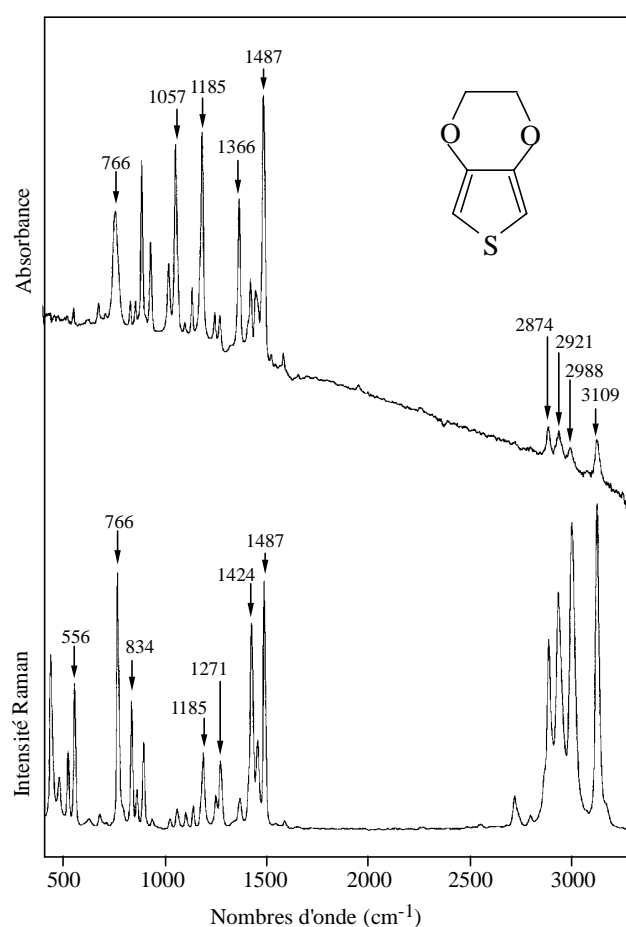


Figure III-4 : Spectres de diffusion Raman (1064 nm) et d'absorption infrarouge de l'EDT.

Pour mieux différencier les modes de vibration du monomère, nous l'avons étudié par diffusion Raman en lumière polarisée, à 514 nm. En effet, les modes A_1 sont très sensibles à la polarisation, ce qui n'est pas le cas des modes B_1 . Les spectres de diffusion Raman obtenus sont présentés sur la figure III-5.

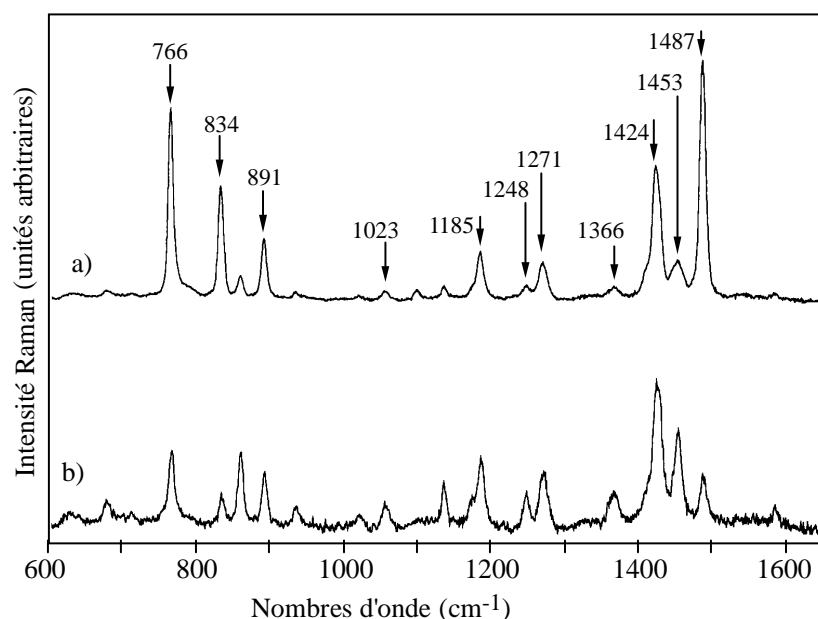


Figure III-5 : Spectres de diffusion Raman en lumière polarisée ($\lambda=514$ nm) réalisés sur l'EDT
 a) polarisation parallèle au faisceau incident,
 b) polarisation perpendiculaire au faisceau incident.

Les bandes qui sont les plus modifiées par la polarisation sont attribuées aux modes A_1 , les autres aux modes B_1 . Notre modèle de calcul porte uniquement sur les modes de vibration dans le plan de la molécule, toutes les bandes expérimentales ne seront donc pas attribuées.

- **Dimère : le bis-EDT**

La plupart des spectres obtenus par diffusion Raman sont très bruités et difficilement analysables. Un spectre enregistré à 676 nm est tout de même présenté figure III-6. Le spectre d'absorption infrarouge est également proposé sur la figure III-7.

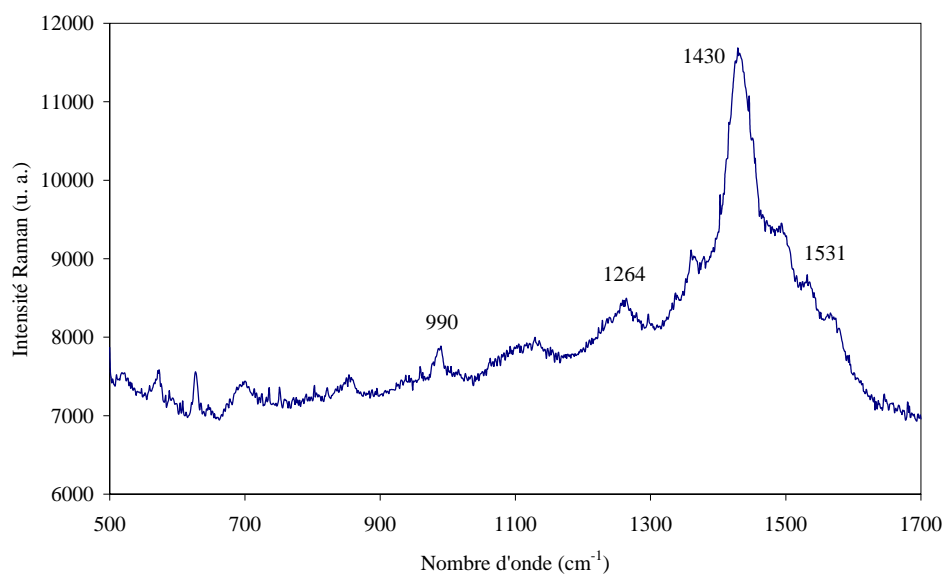


Figure III-6 : Spectre de diffusion Raman (676 nm) du bis-EDT.

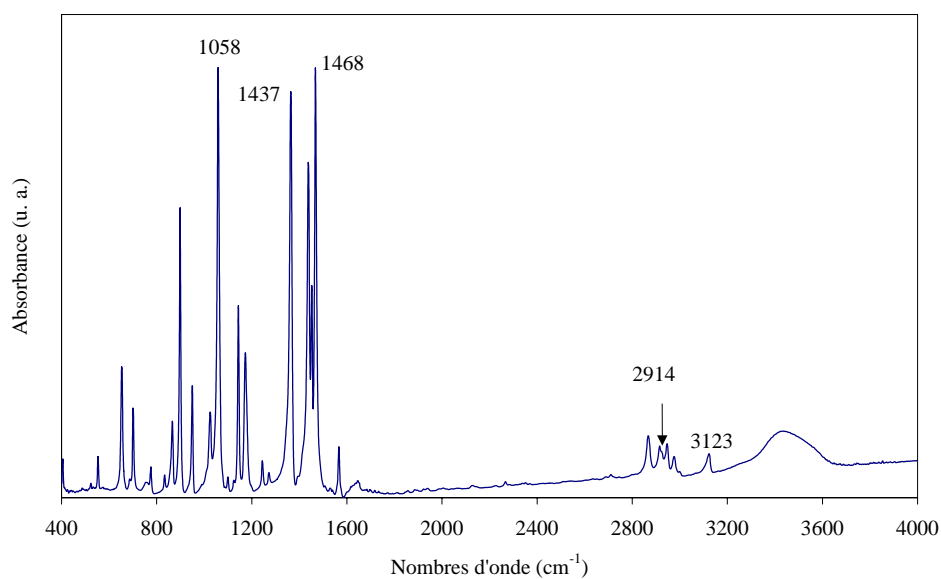


Figure III-7 : Spectre d'absorption infrarouge du bis-EDT.

Les positions des différents pics sont comparées aux valeurs calculées dans le tableau suivant :

Ag	3111	2923	2922	1765	1510	1493	1481	1453	1424	1380	1329	1251	1114
Raman					1531	1494			1430	1360		1264	1129
Bu	3111	2923	2922	1744	1510	1482	1458	1442	1424	1399	1314	1110	1066
IR	3123	2914					1468	1452	1437	1364		1099	1058
Ag	1063	991	917	907	852	783	589	551	452	395	285	141	
Raman		990			855		572						
Bu	1004	940	901	862	796	784	565	522	416	321	63		
IR	1024	950	898	866	775	755	553	522	405	---	---		

• Polymère

La figure III-8 présente le spectre de diffusion Raman du PEDT neutre étudié à 1064 nm. Dans la gamme $400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, le spectre présente une bande très intense à 1423 cm^{-1} et huit bandes d'intensité moyenne ou faible à 572 , 690 , 864 , 1100 , 1240 , 1270 , 1369 et 1516 cm^{-1} .

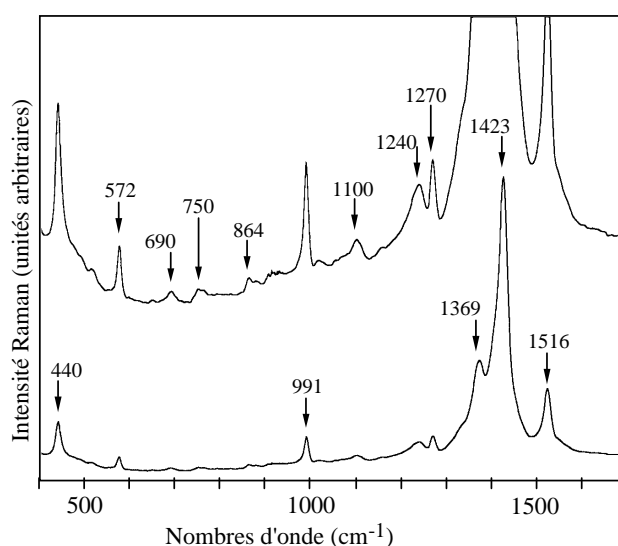


Figure III-8 : Spectre de diffusion Raman (1064 nm) d'un film de PEDT, réduit à -1 V dans ACN/TBABF_4 $0,1\text{ M}$.

Afin de pouvoir attribuer correctement ces bandes aux vibrations correspondantes, nous nous sommes basés sur des attributions déjà effectuées sur des composés proches.

L'ensemble des résultats obtenus sur le PEDT, son monomère et son dimère, ainsi que les attributions proposées, sont regroupés dans le tableau I. Nous y avons rappelé les résultats obtenus précédemment sur le thiophène (ref 03).

Afin de pouvoir éliminer les ambiguïtés d'attribution pour certaines bandes, nous avons étudié les distributions d'énergie potentielle (PED) de ces modes. Celles-ci représentent en fait le pourcentage d'énergie potentielle de vibration d'un mode dû à la contribution de chaque constante de force. Le PED pour le polymère neutre est donné dans le tableau II.

Dans le tableau III a été récapitulée l'attribution des bandes Raman du PEDT neutre en fonction de celle réalisée sur le polythiophène ; elle a été complétée par une comparaison avec l'attribution des bandes du poly(3,3'-dibutoxy-2,2'-bithiophène), un polymère proche. Afin de mettre en évidence les filiations entre ces polymères, nous présentons sur la même figure l'ensemble de leurs spectres Raman (figure III-9).

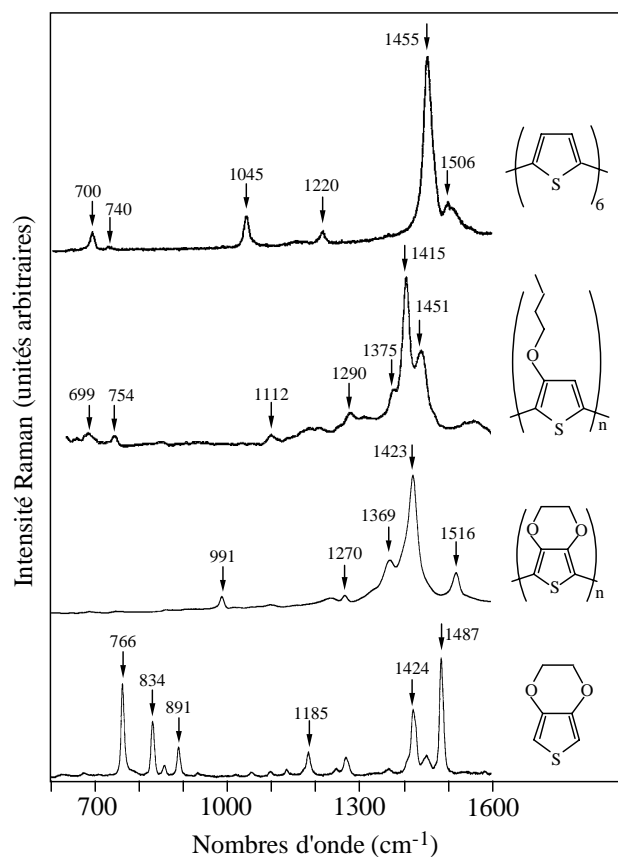


Figure III-9 : Spectres Raman du sexithiophène, du poly(dibutoxybithiophène), du PEDT "neutre" (réduit à -1 V) et de son monomère l'EDT, réalisés à $\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm.

La région voisine de 1500 cm^{-1} est la plus intéressante car on y observe les deux vibrations correspondant aux élongations des doubles liaisons C=C du cycle. Dans le spectre Raman du PEDT, trois fortes bandes apparaissent à 1516 , 1423 et 1369 cm^{-1} . Sur la base d'informations obtenues sur les oligothiényles ou composés modèles, nous avons attribué les deux premières bandes aux élongations antisymétrique et symétrique des deux doubles liaisons du cycle (comme 1498 et 1455 cm^{-1} , dans le polythiophène), et la troisième à l'élongation de la simple liaison $C_\beta-C_\beta$, comme à 1358 cm^{-1} dans le thiophène.

On observe également une bande à 991 cm^{-1} , qui correspond à une vibration de déformation de l'anneau oxyéthylène.

IV - CALCULS REALISES SUR LE DOPAGE

L'addition de charges sur la chaîne de n'importe quel polymère conjugué change la nature des électrons π au voisinage de la charge. En effet, la réponse de la chaîne polymère lors de l'addition de charges est essentiellement non linéaire, et la relaxation de ce système conduit à la création d'états quantiques localisés susceptibles de piéger des charges.

La génération de défauts chargés entraîne l'apparition de nouveaux modes vibrationnels. Pour le PEDT comme pour les polythiophènes, les modes d'absorption infrarouge et de diffusion Raman sont observés à des fréquences différentes des mesures faites sur des échantillons neutres. L'étude de ces spectres devrait alors fournir des informations sur les modifications de la structure électronique et ainsi permettre de mieux comprendre les propriétés des polymères conducteurs.

Thiophène	p-dioxane	(EDT)	Bis-EDT	(PEDT)	Description approximative des vibrations
3105		3109	3123		Elongation C _α -H
	2966	2988	2976		Elongation antisymétrique CH ₂
		2921	2914		Elongation symétrique CH ₂
	2854	2874	2866		Elongation antisymétrique CH ₂
1504		1487	1494	1519	Elongation C=C (antisymétrique)
	1456	1453	1452		Déformation angulaire CH ₂ (scission)
1408		1424	1430	1434	Elongation C=C (symétrique)
1358		1366	1364	1369	Elongation C _β -C _β du cycle thiényle
	1290	1271		1270	Déformation hors plan CH ₂ (twisting)
	1256	1248		1240	Déformation hors plan CH ₂ (twisting)
			1264??	1226	Elongation C _α -C _α (intercycle)
1078		1185	1129	(?) 1156	Déformation angulaire C _α -H
	1122	1137			Torsion CH ₂ hors plan (rocking)
	1083	1100	1099	1100	Déformation C-O-C
	1049	1058	1058		Déformation hors plan CH ₂ (rocking)
	1017	1023	1024	991	Déformation de l'anneau
870		860	866	864	Déformation C-C de l'anneau
832		834	855		Déformation symétrique du cycle thiényle
750		766	775 ou 755	750	(?) <i>Elongation C-S</i>
710		678			(?) <i>Mode hors plan du cycle thiényle</i>
606		606	572	690	Déformation C _α -S-C _α
		556	553	572	(?)
452				440	(?) <i>Mode hors plan du cycle thiényle</i>

Tableau I : Fréquences expérimentales Raman et infrarouge du thiophène, du p-dioxane, de l'EDT, du bis-EDT et du PEDT

Modes A _g et B _{3g}	P.E.D.(%)																
Constantes de force	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇	H ₉	H ₁₀	H ₁₁	H ₁₂	H ₁₃	H ₁₆	H ₁₇	H ₁₈	H ₁₉	H ₂₀
Valeur (mdyn/Å ou mdyn/Å/rad ²)	4,23	5,00	5,05	6,29	6,81	4,63	5,23	2,28	0,99	0,69	1,08	1,32	1,05	0,93	0,54	0,51	0,40
Fréq. Calc.																	
1510	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21	54	28
1509	-	-	-	-	70	9	-	-	-	6	12	14	-	-	-	-	-
1444	-	-	23	18	20	-	-	-	-	-	11	-	-	-	15	18	-
1366	-	-	-	49	61	-	27	5	7	-	-	-	-	-	-	-	-
1268	-	-	-	20	-	29	50	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
1228	-	-	-	-	18	20	86	-	14	-	12	8	-	-	-	-	-
1110	60	64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	8	-	-
989	10	-	48	-	-	9	11	8	-	9	5	-	-	-	-	-	-
857	28	54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
691	-	-	9	-	5	7	15	-	-	-	12	-	-	22	-	-	-
577	6	-	27	-	7	20	-	9	-	-	-	-	25	5	-	-	-
440	-	-	-	-	-	19	-	9	-	-	6	-	35	7	-	-	-
230	-	-	-	5	11	-	13	-	-	17	27	-	7	-	-	-	-

Tableau II : P.E.D. concernant les constantes de forces du PEDT neutre

Polythiophène				Poly(3,3'-dibutoxy-2,2'-bithiophène)		Poly(éthylènedioxythiophène)		Description approximative des vibrations
Raman		Infrarouge		Raman		Raman		
Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
1497	1498	1488	1504	1522	1512	1519	1510	Elongation C _α =C _β (antisymétrique)
1455	1460	1441	1429	1451	1456			Elongation sym. C _α =C _β (-H)
				1415	1401	1434	1444	Elongation sym. C _α =C _β (-O)
1365	1359	---	1338	1375	1300	1369	1366	Elongation C _β -C _β
						1270	1268	Elongation C _α -C _α intercycle
						1240		Déformation hors plan CH ₂ (twisting)
1220	1210	1224	1225	1190	1201	1226	1228	Elongation C _α -C _α intercycle +
---	1197			1170	1163			déform. ang. C _β -H
1045	1039	1065	1055		1004			Déformation angulaire C _β -H
				1112	1108	1100	1110	Déformation C-O-C
						991	989	Déformation de l'anneau
740	746	737	747	754	757			Déformation antisym. C-S-C
700	696			699	676	690	691	Déformation sym. C-S-C
---	522	590	587		523	572	577	Déformation de l'anneau (?)

Tableau III : Fréquences expérimentales et calculées du polythiophène, du poly(3,3'-dibutoxy-2,2'-bithiophène) et du Poly(éthylènedioxythiophène)

Intuitivement, nous pensons que ce sont les liaisons C=C et C–C des cycles thiényles, ainsi que les liaisons intercycles, qui seront les plus atteintes. L'attribution effectuée confirme que ce sont bien les bandes correspondant à ces liaisons qui sont touchées. Nous avons donc choisi de ne faire varier que les constantes de forces de ces différentes liaisons, de façon à corréliser les fréquences calculées aux nouvelles fréquences expérimentales. Ces calculs ont été effectués pour deux potentiels différents, c'est-à-dire + 0,3 V (intermédiaire) et + 0,8 V (potentiel final, avant dégradation). Le tableau suivant montre l'évolution de ces constantes :

Constantes	Liaisons	Valeur (mdyn/Å et mdyn/Å/rad)		
		– 1 V	+ 0,3 V	+ 0,8 V
F_4^2	$C_\beta-C_\beta$	6,32	6,15	6,08
F_5^2	$C_\alpha=C_\beta$	6,81	6,67	7,11
F_6^2	$S-C_\alpha$	4,63	4,44	4,45
F_7^2	$C_\alpha-C_{\alpha'}$	5,23	5,51	5,36
F_3^2	$C_\beta-O$	5,05	4,94	5,16

V - PROPOSITION D'UN MECANISME DE DOPAGE

Les résultats obtenus au paragraphe précédent ne sont pas assez significatifs pour pouvoir en retirer des conclusions nettes et définitives. Cependant, en corrélant ces calculs avec les expériences de diffusion Raman dans l'infrarouge (1064 nm), et principalement avec le comportement de la bande située à 1423 cm^{-1} dans l'état neutre, nous avons pu dégager certaines tendances dans le comportement du polymère lors de son dopage par électrochimie. Nous proposons figure III-10 un mécanisme expliquant la modification de la structure électronique du polymère au cours du dopage. Il faut bien préciser que le schéma ci-dessous ne représente que des tendances, et que celles-ci y sont fortement exagérées.

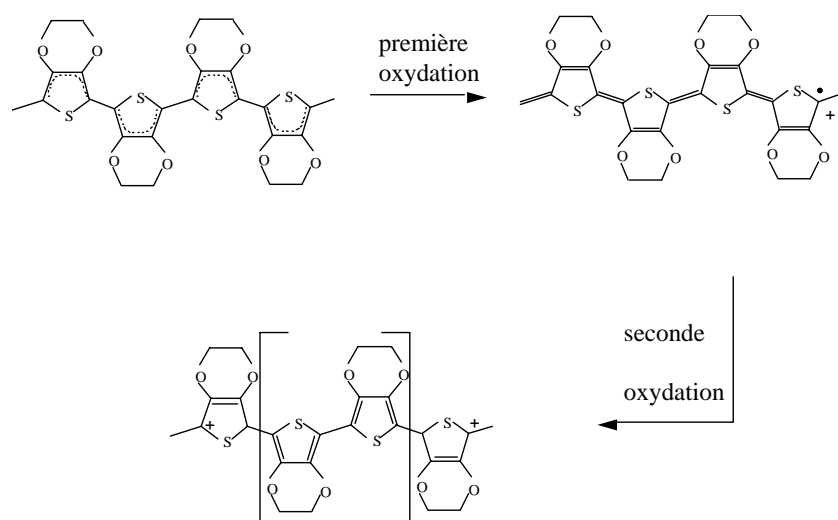


Figure III-10 : Proposition d'un mécanisme de dopage du PEDT.

CONCLUSION

Nous avons utilisé un modèle de calculs dynamiques pour tenter d'interpréter les modifications de densité électronique au cours du dopage en termes de modifications de constantes de forces des liaisons. Nous avons pour cela déterminé les constantes de forces des liaisons du polymère neutre, qui nous ont permis de relier les fréquences de vibration calculées aux bandes expérimentales obtenues. Ensuite, ces constantes de forces ont été modifiées pour faire correspondre les nouvelles valeurs des fréquences théoriques de vibration aux nouvelles positions des bandes expérimentales observées au cours du dopage.

Ceci nous a permis enfin de proposer un mécanisme expliquant ce que nous observons au cours du dopage du PEDT.

BIBLIOGRAPHIE

- 01 G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P. J. Steel, *Adv. Mat.* 9, **1997**, 795
- 02 J.-Y. Mevellec, thèse de doctorat de l'Université de Nantes, **1990**
- 03 G. Louarn, thèse de doctorat de l'Université de Nantes, **1992**
- 04 C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H. J. Ahonen, J. Kankare, A. Ivaska, *Electrochimica Acta* 44, **1999**, 2739-2750
- 05 R. G. Snyder, G. Zerbi, *Spectrochim. Acta* 23A, **1967**, 391

CHAPITRE 4

Chapitre 4

SYNTHESE ET ETUDE D'UN DERIVE ALKYLE :

LE PEDT-C₁₄

INTRODUCTION

Malgré toutes ses propriétés intéressantes, le PEDT possède un gros inconvénient, qui limite ses utilisations : il est totalement insoluble. De la même façon que la solubilité du polythiophène a été augmentée en lui greffant des chaînes alkyles ou alkoxys, nous avons donc décidé de synthétiser un dérivé de ce polymère, possédant une chaîne alkyle latérale avec 14 carbones. Certaines études réalisées précédemment sur ce produit confirment sa solubilité, notamment dans les solvants halogénés, et il est d'ores et déjà apparu que les propriétés électrochromes de ce polymère sont très intéressantes (ref 01). Il est notamment déjà étudié comme composant de dispositifs à rapide changement de couleur (ref 02).

Dans ce chapitre, nous synthétisons le monomère dérivé au laboratoire, puis nous le caractérisons avec les différentes techniques à notre disposition.

Nous réalisons ensuite sa polymérisation électrochimique, ainsi que le dopage du polymère correspondant. Ce dopage est suivi par absorption optique, diffusion Raman et RPE, puis comparé à celui du PEDT. Une étude de conductivité *in situ* est également effectuée.

Le dimère est également synthétisé, et son comportement est comparé à celui du monomère.

Enfin, le polymère réalisé chimiquement est étudié. Du fait de sa solubilité, le dopage de films déposés sur platine est comparé à celui de films électrochimiques.

I - SYNTHESE DU 5-TETRADECYLDIOXENO[2,3-C]THIOPHENE, EDT-C₁₄

I-1 Procédure

Nous avons suivi la procédure en six étapes décrite par Sankaran et Reynolds (ref 01), dont les conditions opératoires sont détaillées sur le schéma ci-dessous.

Les produits obtenus pour chacune des étapes ont été caractérisés par absorption infrarouge

et diffusion Raman (analyse par transformée de Fourier (FT), à 1064 nm), afin de pouvoir suivre les évolutions lors de ces différentes étapes, et de nous assurer de "l'efficacité" de nos synthèses. Les spectres correspondants sont répertoriés dans l'annexe 3.

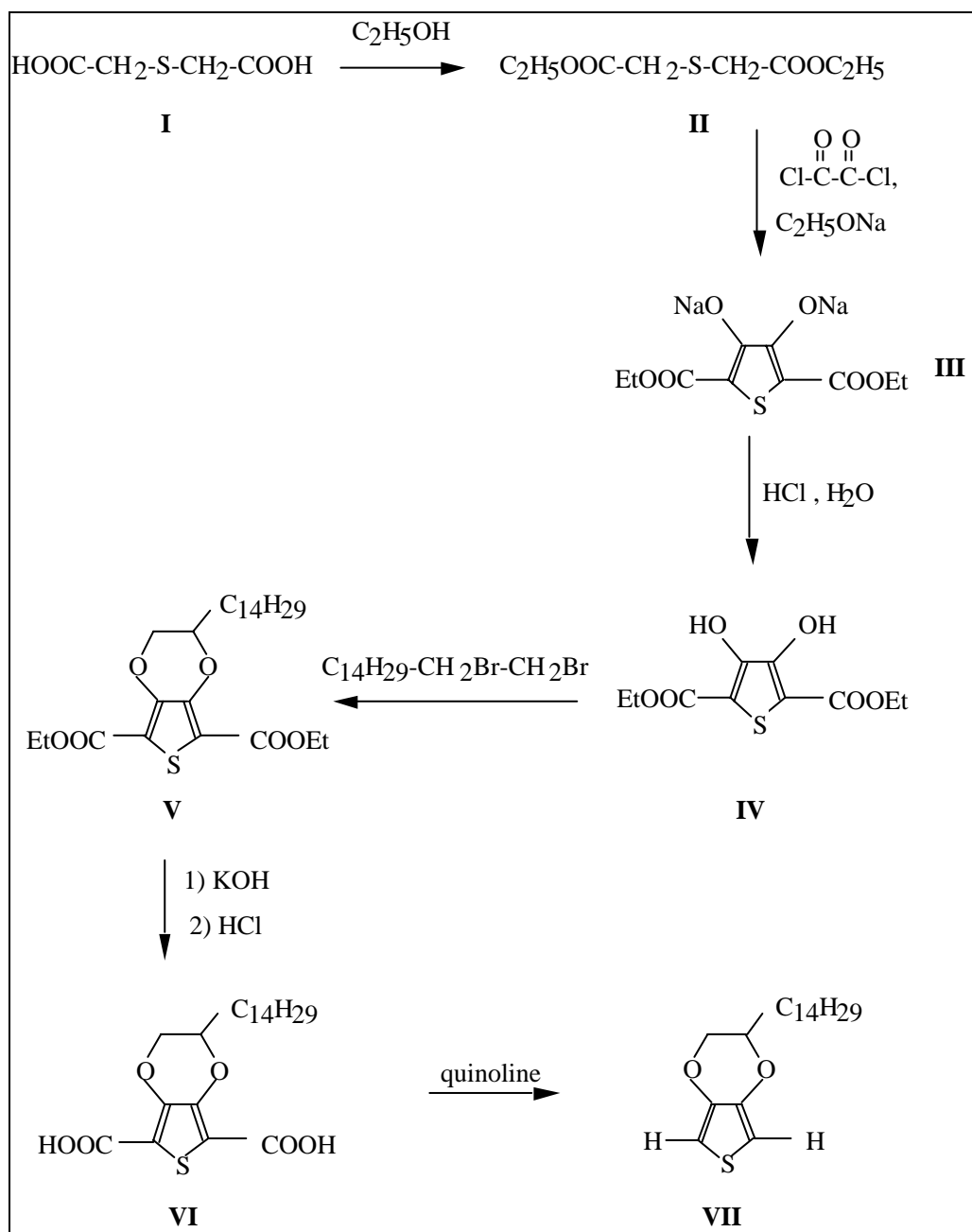
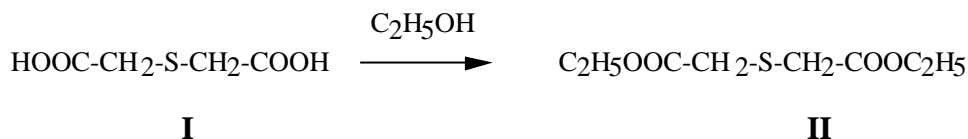


Figure IV-1 : Schéma de la synthèse de l'EDT-C₁₄.

Etape 1 : Synthèse du diéthyl thiodiglycolate (II)



• Le diéthyl thiodiglycolate a été obtenu à partir de l'acide thiodiglycolique (**I**, Aldrich 98 %), caractérisé au laboratoire par absorption infrarouge et diffusion Raman :

	Fréquences des principales bandes observées (en cm ⁻¹)											
Raman	2944	2912	1637	1529	1459	1392	1154	928	832	790		
IR	2945	2911	1698	1692	1426	1389	1305	1225	1192	918	869	830 788 656

*Absorption infrarouge : on observe une ligne de base très large et très élevée allant de 3400 à 2400 cm⁻¹.

• Dans un ballon unicol d'un litre équipé d'un réfrigérant et d'une garde au CaCl₂, on verse 100 g (0,666 moles) d'acide thiodiglycolique **I** dans 350 ml d'éthanol absolu, en présence de 0,7 ml d'acide sulfurique concentré comme catalyseur. Après chauffage à reflux sous agitation pendant 12 heures, environ 250 ml d'un azéotrope éthanol-eau sont distillés. On rajoute ensuite 170 ml d'éthanol absolu et on chauffe à nouveau à reflux, toujours sous agitation, pendant 20 heures.

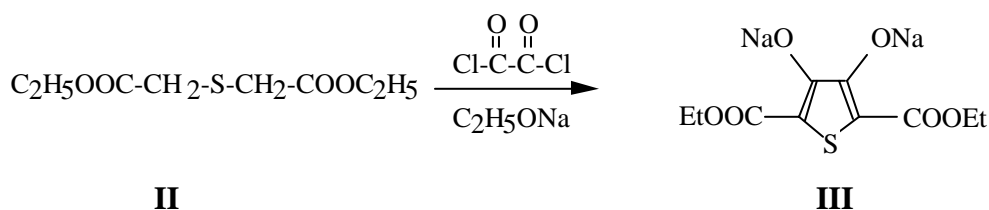
Après refroidissement à température ambiante, 300 ml d'eau sont ajoutés à la solution, afin d'éliminer l'éthanol et l'acide, puis le tout est versé dans une ampoule à décanter d'1 litre. La phase organique est ensuite extraite à l'éther diéthylique, jusqu'à ce que la phase aqueuse soit limpide. La phase étherée est alors séchée sur Na₂SO₄, versée dans un ballon poire d'1 litre puis évaporée dans un évaporateur rotatif.

L'huile orangée obtenue est ensuite distillée sous pression réduite. Le distillat incolore récupéré présente une forte odeur soufrée. La masse de produit **II** obtenu est de 94,6 g (0,459 mole), on a donc un rendement de 69 %. (Sankaran 91 %)

Caractérisations :

	Fréquences des principales bandes observées (en cm ⁻¹)									
Raman	2972	2936	2877	2772	2725	1731	1454	1393	1274	
IR	2983	2928	2653	1736	1465	1446	1412	1390	1367	
Raman	1115	1031	868	797	701	588	356			
IR	1297	1276	1154	1126	1029	940	864			

Etape 2 : Synthèse du sel de disodium du diéthyl-3,4-dihydroxythiophène-2,5-dicarboxylate (III)

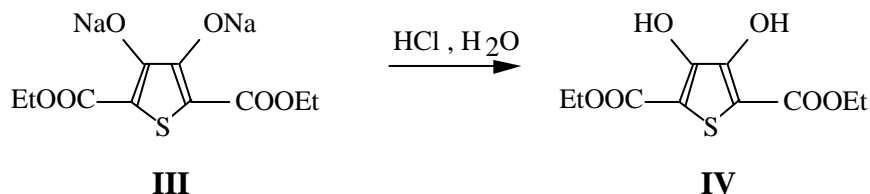


Dans un ballon tricol de 2 litres muni d'un réfrigérant et sous atmosphère d'Argon, on prépare de l'éthanolate de sodium *in situ* en faisant réagir 27 g (M=23, 1,17 moles) de sodium dans 1,2 litres d'éthanol absolu. Une fois la réaction terminée, on ajoute goutte à goutte, sous agitation constante, une solution comprenant les 94,6 g de thiodiglycolate (II) et 68,7 g (M=127, 0,54 moles) de chlorure d'oxalyle dans 40 ml d'éthanol absolu. Un précipité jaune se forme aussitôt. A la fin du versement, le ballon est chauffé à 50°C pendant 2 heures pour compléter la réaction. La suspension est ensuite filtrée sous vide, sur verre fritté (porosité 4). Le précipité recueilli est lavé deux fois avec 200 ml d'éthanol, puis séché à l'air. On récupère une poudre jaune de masse égale à 100 g (0,329 moles), soit un rendement de 72 %. (Sankaran quantitatif)

Caractérisations :

	Fréquences des principales bandes observées (en cm ⁻¹)										
Raman	2971	2945	2913	1669	1525	1431	1392	1361	1246	1115	1062
IR	2983	2937	2907	1663	1634	1543	1518	1478	1390	1369	1339
Raman	999	863	561	531							
IR	1315	1237	1175	1066	1026	917	780	764	559		

Etape 3 : Synthèse du 2,5-dicarbéthoxy-3,4-dihydroxythiophène (IV)



Le sel de disodium **III** est dissous jusqu'à saturation dans de l'eau déminéralisée, dans un ballon tricol d'1 litre. On verse ensuite HCl 2 M goutte à goutte en contrôlant le pH (le versement est stoppé dès que celui-ci est inférieur à 7). Un précipité blanc cotonneux se forme immédiatement. Le mélange est ensuite filtré sous vide sur verre fritté (porosité 4). Le précipité est lavé à l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit presque incolore, puis séché à l'air.

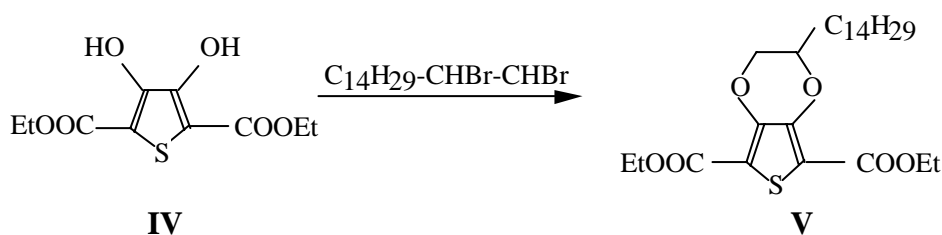
Après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, on obtient le produit **IV** désiré sous forme de petits cristaux brillants. La masse de produit récupéré est de 47,4 g (0,182 moles), soit un rendement de 55 %. (Sankaran 86 %)

Caractérisations :

	Fréquences des principales bandes observées (en cm ⁻¹)										
Raman	2975	2933	2875	1690	1509	1475	1456	1124	1098	993	854
IR	3300	2999	2980	2941	2907	2872	1688	1666	1514	1468	1397
	(large)										
Raman	798	769	558	515	261						
IR	1373	1318	1214	1180	1061	1018	892	843	772	688	

*Point de fusion : 131-133°C (Sankaran 130-132°C)

Etape 4 : Synthèse du 2,5-dicarbéthoxy-5-tétradécyldioxéno[2,3-c]thiophène (V)



• On réalise tout d'abord le dibromoalcane : dans un ballon tricol de 500 ml, 40,32 g (0,18 moles) de 1,2-hexadécène sont versés dans 130 ml de CH_2Cl_2 , puis goutte à goutte 28,8 g (0,18 mole) de brome. Après avoir agité 30 minutes, le solvant est éliminé, ainsi que l'excès de brome, par évaporation rotative. On obtient 0,18 mole de 1,2-dibromohexadécane.

• Chacune des étapes intermédiaires suivantes a été suivie d'une purge du ballon à l'Argon. Dans un ballon tricol d'1 litre équipé d'un réfrigérant et placé sous atmosphère d'Argon, on verse les 47,4 g de dihydroxyde de thiophène (**IV**). 460 ml de diméthylformamide (DMF) anhydre sont versés à l'aide d'une seringue, puis 62,8 g ($M=138$, 0,45 moles) de K_2CO_3 . Le dibromoalcane est ensuite ajouté, puis le mélange est chauffé pendant 48 heures à 90°C , toujours sous passage d'Argon bulle à bulle. Après refroidissement à température ambiante, le mélange est versé dans un erlenmeyer de 2 litres et on ajoute 570 ml d'éther. Le produit est alors chauffé à 35°C sous agitation, puis filtré à chaud (verre fritté de porosité 4). Le filtrat est lavé à l'eau déminéralisée, puis extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 puis passée à l'évaporateur rotatif. Le solide brun obtenu est ensuite recristallisé dans un mélange éther-méthanol dans un rapport 4/1, pour donner 16,49 g (0,034 mole) d'un solide blanchâtre **V**, soit avec un rendement de 19 %. (Sankaran 24 %)

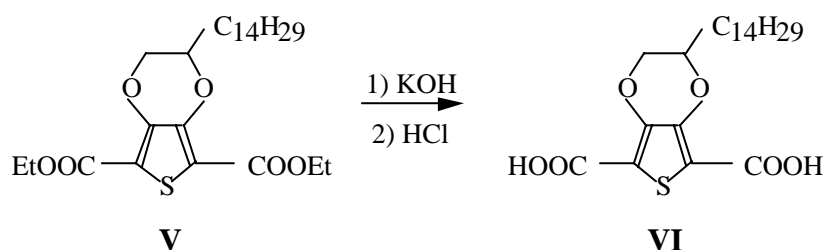
Caractérisations :

	Fréquences des principales bandes observées (en cm^{-1})									
Raman	3020	2969	2929	2879	2846	2724	1709	1581	1506	1451
IR	2990	2956	2921	2851	1705	1561	1506	1469	1455	1381
Raman	1296	1134	1062	860	761	513				
IR	1365	1291	1280	1169	1098	1057	765	719		

*Point de fusion : $69\text{-}73^\circ\text{C}$ (Sankaran $70\text{-}74^\circ\text{C}$)

*RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) 4,39-4,28 (q ou dd, CH_2 anneau) ; 1,40-1,26 (s avec plusieurs pics dans le pied, CH_2 chaîne) ; 0,88 (t, CH_3 chaîne).

Etape 5 : Synthèse de l'acide 5-tétradécyldioxéno[2,3-c]thiophène-2,5-dicarboxylique (VI)



On chauffe à reflux le diester **V** dans 120 ml de KOH 10% sous agitation pendant 12 heures, dans un ballon équipé d'un réfrigérant et d'une garde au CaCl_2 . Après refroidissement à température ambiante, on filtre (verre fritté de porosité 3) pour éliminer le solide surnageant. Le filtrat est alors versé goutte à goutte dans une solution de HCl 1 M, en contrôlant le pH. Dès que celui-ci approche de 7, on rajoute du HCl 1 M, et ainsi de suite jusqu'à versement complet. Le précipité obtenu est recueilli sur verre fritté (porosité 4), lavé généreusement à l'eau déminéralisée puis séché dans une étuve. On récupère 6,34 g (0,015 mole) du diacide **VI** (solide marron), soit avec un rendement de 43 %. (Sankaran 39 %)

Caractérisations :

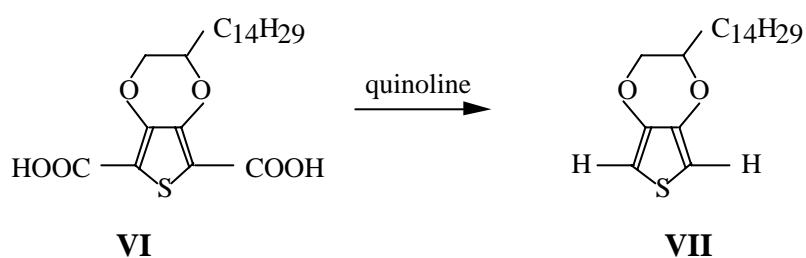
	Fréquences des principales bandes observées (en cm^{-1})											
IR	3370	2917	2850	1723	1674	1579	1515	1469	1450	1411	1352	1325
	(fine)											
IR	1291	1125	1103	1059	937	870	818	769	719	702	666	527

*Raman : le spectre est très bruité, on observe uniquement les bandes suivantes : 2881, 2848, 1725, 1579, 1571, 1446, 1416, 1296 cm^{-1} .

*Point de fusion : 200-202°C

*RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) seuls pics visibles 1,26 (s, CH_2 chaîne) et 0,88 (t, CH_3 chaîne). Contrairement à Sankaran et Reynolds, nous n'avons pas observé de pic entre 3,95 et 4,45 ppm, ainsi qu'à 13,1 ppm (notre domaine d'étude allant jusqu'à 10 ppm).

Etape 6 : Synthèse du 5-tétradécyldioxéno[2,3-c]thiophène, ou EDT- C_{14} (VII)



La totalité du diacide **VI** obtenu précédemment est mélangée intimement avec 15 % en mole de chromite de cuivre ($2,83 \cdot 10^{-3}$ mole, soit 0,88 g), utilisé comme catalyseur, dans un ballon de 2 litres équipé d'un réfrigérant et d'une garde au CaCl_2 . On verse 630 ml de quinoline, préalablement séchée sur Na_2SO_4 puis distillée sous pression réduite. On chauffe ensuite à 150°C pendant 24 heures.

Après refroidissement à température ambiante, 600 ml de pentane sont ajoutés. Après agitation pendant 1 heure, le mélange est filtré pour éliminer le catalyseur. La solution est ensuite versée dans une ampoule à décanter d'1 litre en plusieurs portions, et la quinoline est extraite par lavages successifs avec HCl 1 M, jusqu'à avoir un pH acide dans les phases récupérées. La phase organique restante est ensuite neutralisée avec NaHCO_3 1 M et de l'eau, jusqu'à avoir un pH neutre dans les filtrats. Les différentes portions organiques récupérées sont alors réunies, puis séchées sur Na_2SO_4 et concentrées sur un évaporateur rotatif. On obtient un solide brun sombre, qui est ensuite purifié en réalisant une chromatographie flash sur colonne de silice ($\Phi = 2$ cm, hauteur 10 cm, éluant : toluène). Le produit final **VII** obtenu est une poudre blanchâtre légèrement grisée. La masse de produit obtenue est 2,87 g ($8,49 \cdot 10^{-3}$ moles), soit avec un rendement de 57 %. (Sankaran 38 %)

Le rendement global de cette synthèse est donc de 1,3 %. Comme on peut le constater aisément, les rendements des premières étapes peuvent être améliorés en optimisant les différents paramètres de réaction, ce qui n'a pas été recherché lors de cette synthèse.

I-2 Caractérisation de l'EDT-C₁₄

- RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 6,29 (s, C_α-H) ; 4,17-4,08 (m, CH-Alk) et 3,90-3,84 (m, CH₂ anneau) ; 1,6-1,5 (m, CH₂ proches de l'anneau) ; 1,26 (s, CH₂ chaîne) ; 0,87 (t, CH₃ chaîne).
- RMN ¹³C (CDCl₃) : δ (ppm) 142,2 (ddd, C-O-CH-chaîne) ; 141,7 (ddt, C-O-CH₂) ; 99,2 (dd, C_α-H) ; 73,8 (d, O-CH) ; 68,4 (t, O-CH₂) ; 31,9 (t, CH₂-CH₂-CH₃) ; 30,7 (t, O-CH-CH₂) ; 29,7-29,4 (m, CH₂ chaîne) ; 25 (t, O-CH-CH₂-CH₂) ; 22,7 (t, CH₂-CH₃) ; 14,1 (q, CH₃). Ces deux études ont été réalisées par monsieur Thomas, de l'Université du Maine, au Mans.
- Absorption infrarouge et diffusion Raman :

	Fréquences des principales bandes observées (en cm ⁻¹)										
Raman	3114	3000	2959	2882	2846	2724	1487	1446	1433	1381	1296
IR	3113	2916	2848	1583	1501		1488	1464	1424	1375	1351
Raman	1189	1131	1064	892	856	836	826	799	776	759	702
IR	1198	1141	1111	1031-968	919	908	855	765	756	721	701
	(6 bandes)										
Raman	566	549	476	432	399	353	262	205			

- Point de fusion : 46,8°C.
- Spectrométrie de masse : le pic principal se trouve à masse/e = 116, et on retrouve bien le pic moléculaire à m/e = 338.
- Chromatographie d'exclusion stérique (réalisée par monsieur Busnel)

L'EDT-C₁₄ sort à la même position que l'alcane en C₁₆. A titre de comparaison, l'équivalent alcane de l'EDT en terme d'encombrement est le propane.

Les bandes fines observées démontrent que ces produits sont purs.

- DRX

Le diffractogramme obtenu présente des pics assez fins, jusqu'à 23°. Nous pouvons donc affirmer que le produit est bien cristallisé. Positions des pics les plus intenses (en

2-thêta) : 7,7 ; 11,6 ; 15,7 ; 16,1 ; 17,7 ; 19,3 ; 19,7 ; 20,7 ; 22,3 ; 23,7 ; 23,9 ; 24,7 ; 26,4 ; 27,4 ; 27,6°.

II - SYNTHÈSE ET DOPAGE ELECTROCHIMIQUES DU PEDT-C₁₄

II-1 Polymérisation

- Lors des études réalisées au laboratoire, une solution de 50 ml d'ACN/TBABF₄ 0,1 M avec 10⁻² M d'EDT-C₁₄ a tout d'abord été préparée, en y dissolvant 0,169 g de monomère.

Sur la figure IV-2 sont présentés les cycles obtenus en voltammétrie cyclique lors de la polymérisation du PEDT-C₁₄. Ils ont été enregistrés entre - 0,8 et + 0,9 V vs. AgNO₃/Ag, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. On peut remarquer l'émergence du pic d'oxydation du polymère à - 0,1 V, qui est beaucoup plus étroit que celui du PEDT.

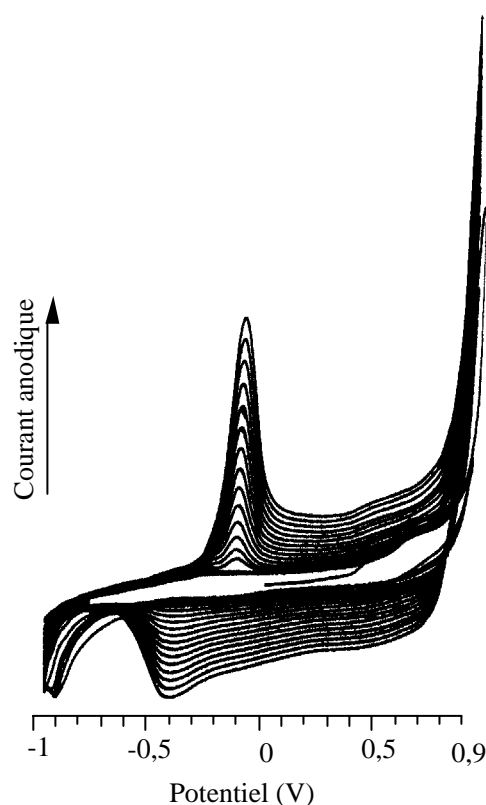


Figure IV-2 : Cyclovoltammogrammes obtenus lors de l'électrosynthèse du PEDT-C₁₄.

Electrolyte : EDT-C₁₄ 10⁻² M/ACN/TBABF₄ 0,1 M ; vitesse de balayage 50 mV/s.

- Pour les études de conductivité *in situ* menées à Grenoble, la polymérisation de l'EDT-C₁₄ a été effectuée dans une solution de carbonate de propylène (PC)/tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (TEABF₄) 0,2 M saturée en monomère. L'électrode de référence est ici Ag⁺/Ag. Les cyclovoltammogrammes obtenus sont présentés figure IV-3.

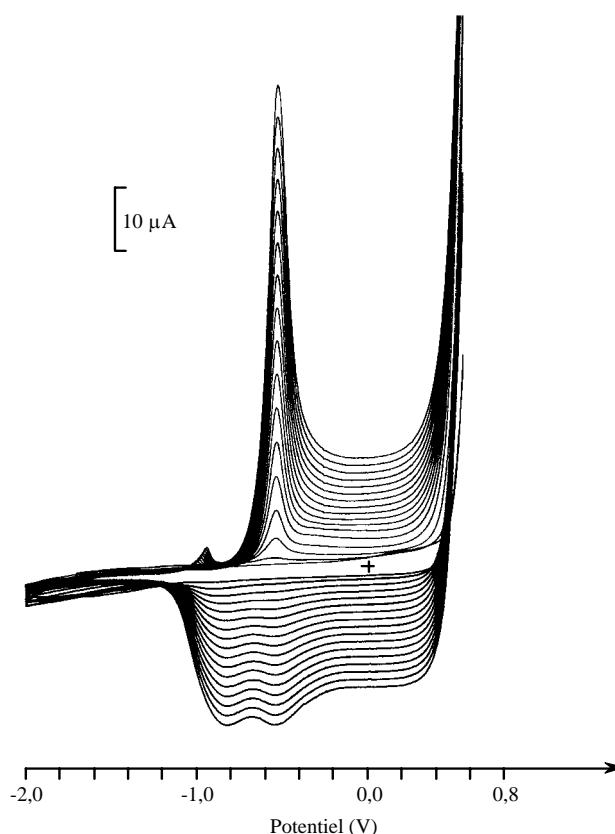


Figure IV-3 : Electropolymérisation de l'EDT-C₁₄ en solution saturée dans le carbonate de propylène (PC)/TEABF₄ 0,2 M. Vitesse de balayage : 50 mV/s.

Le balayage en potentiel a été effectué entre -2 V et $+0,55\text{ V}$ vs. Ag⁺/Ag, ce dernier correspondant au potentiel d'oxydation irréversible du monomère. On note la croissance régulière du film électroactif sur l'électrode, visible grâce à l'augmentation du courant mesuré à chaque cycle.

La principale différence avec les cyclovoltammogrammes obtenus au laboratoire consiste en la présence d'un pré-pic vers -1 V , qui se décale jusqu'à $-0,9\text{ V}$ lors de la croissance du film. Le pic d'oxydation du polymère, très étroit, se situe à $-0,52\text{ V}$. Aucun autre pic d'oxydation n'est décelé ensuite. On remarque également deux processus de réduction, à

- 0,55 et - 0,85 V, dont le premier n'est quasiment pas décalé par rapport au pic d'oxydation, contre un seul lors de nos synthèses.

II-2 Etude du dopage

II-2. 1 Voltammétrie cyclique

On remarque sur la figure IV-4 que le pic d'oxydation, situé à - 0,1 V, est beaucoup plus étroit que celui du PEDT. On devine deux pics très peu marqués, situés à + 0,4 V et + 0,7 V, et deux pics de réduction, l'un peu marqué à + 0,45 V, et l'autre à - 0,5 V.

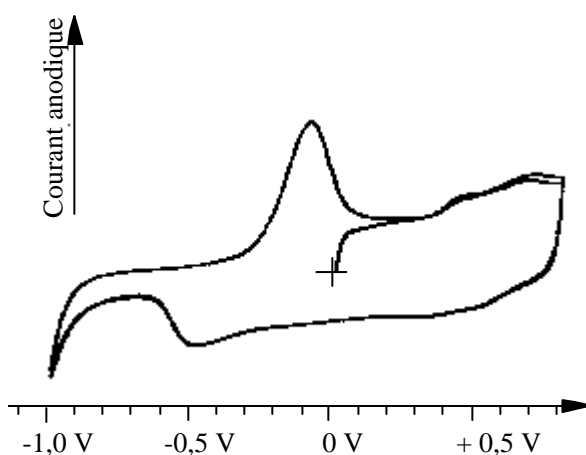


Figure IV-4 : Cyclovoltammogramme enregistré entre - 1 V et + 0,8 V, lors du dopage du PEDT-C₁₄ dans ACN/TBABF₄ 0,1 M. Vitesse de balayage : 30 mV/s.

II-2. 2 Mesures de conductivité in situ

Les mesures de conductivité *in situ* ont été réalisées par M. Lapkowski, au Laboratoire de Physique des Métaux Synthétiques du CEA de Grenoble. Cette étude s'est déroulée en deux parties : tout d'abord, synthèse et dopage électrochimiques sur électrode de platine "conventionnelle" (décrit plus haut), puis mesures de conductivité sur un film électrodéposé sur une microélectrode de platine.

Le film polymère a été synthétisé sur une microélectrode spécifique, réalisée à Grenoble. Elle consiste en une série de 10 microélectrodes parallèles, de largeur $90\text{ }\mu\text{m}$, sur lesquelles le film est déposé (figure IV-5). La description détaillée du montage utilisant cette électrode peut être trouvée dans la référence 03.

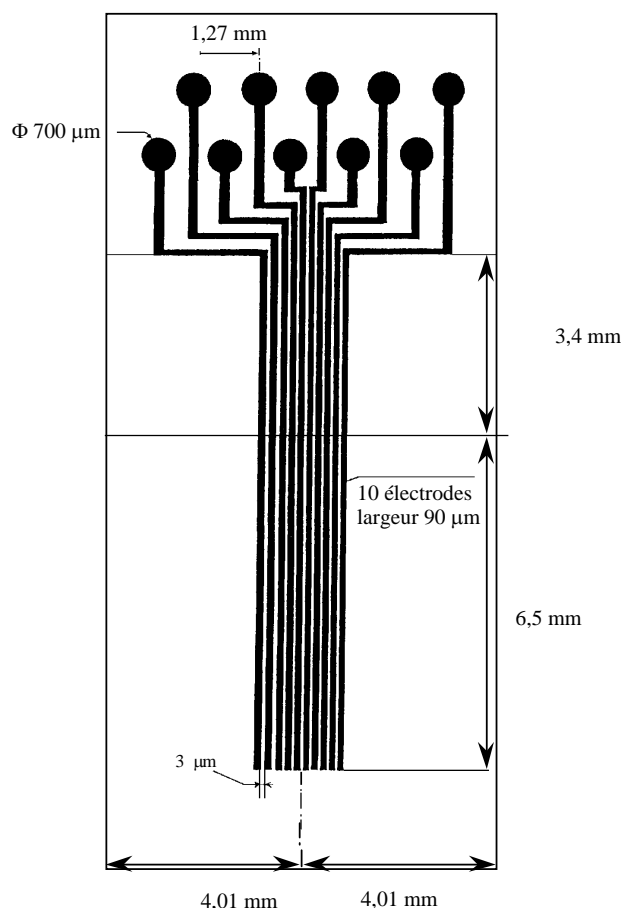


Figure IV-5 : Microélectrode utilisée lors des mesures de conductivité *in situ*.

Les mesures de conductivité *in situ* ont été couplées avec la voltammétrie cyclique, dans une solution 0,1 M TEABF₄/PC, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Les résultats sont reportés figure IV-6a. La résistance du film neutre est supérieure à 10^7 Ohms. Elle commence à décroître à $-0,7\text{ V}$, puis cette décroissance devient très importante entre $-0,65$ et $-0,55\text{ V}$. Il est intéressant de noter que ceci correspond à la montée du pic d'oxydation du PEDT-C₁₄. Au niveau du sommet du pic, la résistance est inférieure à 100 Ohms. Cet écart supérieur à 5 ordres de grandeur se manifeste dans une fenêtre de 0,15 V. Après ce pic, c'est-à-dire après $-0,2\text{ V}$, comme pour le CV la conductivité semble suivre un "plateau" (figure IV-6b). Le fait

d'avoir un processus d'oxydation aussi étroit pourrait être expliqué par une meilleure homogénéité structurale du polymère par rapport au PEDT, et qui conduit à des chaînes plus isoénergétiques.

Si on pousse le dopage jusqu'à la suroxydation du polymère, qui se situe dans ce milieu après + 0,6 V, on constate une augmentation assez rapide de la résistance du film (figure IV-6b). Lors d'un deuxième cycle, la résistance du film augmente encore plus, et dans la partie réduction le potentiel auquel cette résistance diminue à nouveau est décalé de 200 mV (+ 0,4 V au lieu de + 0,6 V).

Ce phénomène peut être interprété grâce à la notion de dopage hétérogène (ref 04). Selon cette "théorie", l'oxydation électrochimique conduit à la formation d'une phase dopée conductrice qui croît aux dépens de la phase neutre isolante, au cours du dopage. La conductivité macroscopique apparaît alors lorsque la phase conductrice forme un réseau continu. A + 0,6 V, la connexion entre les éléments de ce réseau se rompt et la conductivité macroscopique chute brusquement. Lors du balayage en potentiels dans l'autre sens (en réduction), la séquence décrite ci-dessus se déroule également en sens inverse, avec un hystérésis, qui est ici de 200 mV.

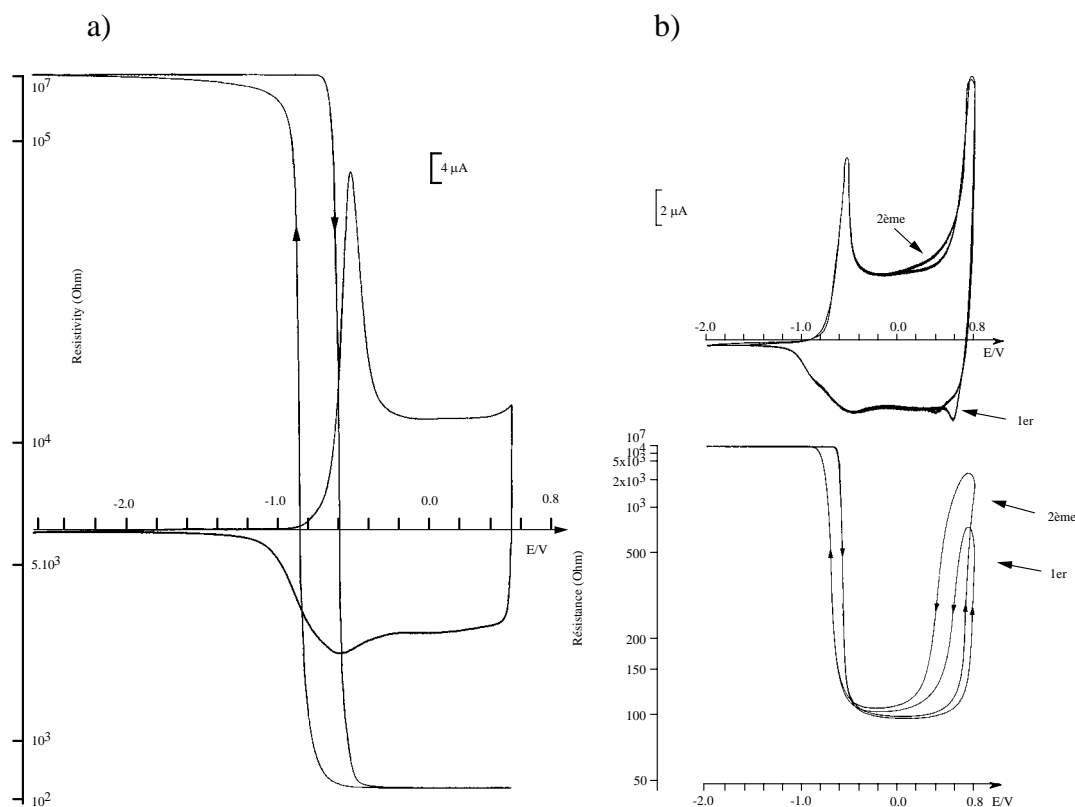


Figure IV-6 : Mesure de conductivité *in situ* du PEDT-C₁₄ sur microélectrode de platine, dans PC/TEABF₄ 0,2 M ; a) jusqu'à + 0,55 V (vitesse de balayage 50 mV/s) et b) jusqu'à + 0,8 V (vitesse de balayage : 10 mV/s).

Si l'on compare aux mêmes mesures réalisées sur le PEDT (ref 04), certaines remarques intéressantes peuvent être notées. Sur un domaine de 100 mV (entre – 0,05 et + 0,05 V), la conductivité augmente très rapidement de six ordres de grandeur. Pour le PEDT-C₁₄, cette brusque augmentation, d'au moins 5 ordres de grandeur, se produit sur le même domaine de potentiels, mais pour des potentiels bien inférieurs : entre – 0,65 et – 0,55 V.

Pour les deux polymères, elle augmente ensuite très légèrement, sans que l'effet quelconque d'un deuxième pic d'oxydation indiqué par la cyclovoltammétrie ne soit visible. Lorsque la suroxydation du polymère débute, cette conductivité commence à décroître, puis diminue ensuite très rapidement. Dans la partie réduction, on observe un hystérésis de 250 mV pour le PEDT, et de 200 mV pour le PEDT-C₁₄.

Tableau récapitulatif :

	Augmentation de conductivité	Ordre de grandeur	Hystérésis en réduction
PEDT	– 0,05 à + 0,05 V	6	250 mV
PEDT-C ₁₄	– 0,65 à – 0,55 V	>5	200 mV

Pour poursuivre l'étude de ce polymère, nous allons maintenant nous intéresser à ses propriétés optiques.

II-2. 3 Absorption optique

Le film étudié a été synthétisé sur ITO en imposant une densité de courant de - 0,5 mA/cm² pendant 2 minutes, sur une surface de 0,25 cm². Il a ensuite été soumis à un potentiel de – 1 V vs. AgNO₃/Ag pendant dix minutes, avant de réaliser les mesures *in situ* d'absorption optique.

Les spectres obtenus sont présentés figure IV-7. A l'état neutre (potentiel < – 0,3 V), le polymère absorbe fortement dans le visible. On distingue deux maxima à 600 et 650 nm.

Cette forme structurée est caractéristique d'un fort couplage vibronique, et la bande est attribuée à la transition $\pi-\pi^*$.

Entre $-0,3$ et $-0,2$ V, nous observons une décroissance très importante de cette bande, et deux bandes situées à 1000 et autour de 1800 nm apparaissent. Pour des potentiels supérieurs à $-0,2$ V, la bande dans le visible continue de décroître, et finit par disparaître. La première bande dans l'infrarouge, quant à elle, diminue graduellement, tandis que la seconde pousse et se décale. Quand le polymère est fortement dopé, elle se trouve centrée vers 1600 nm.

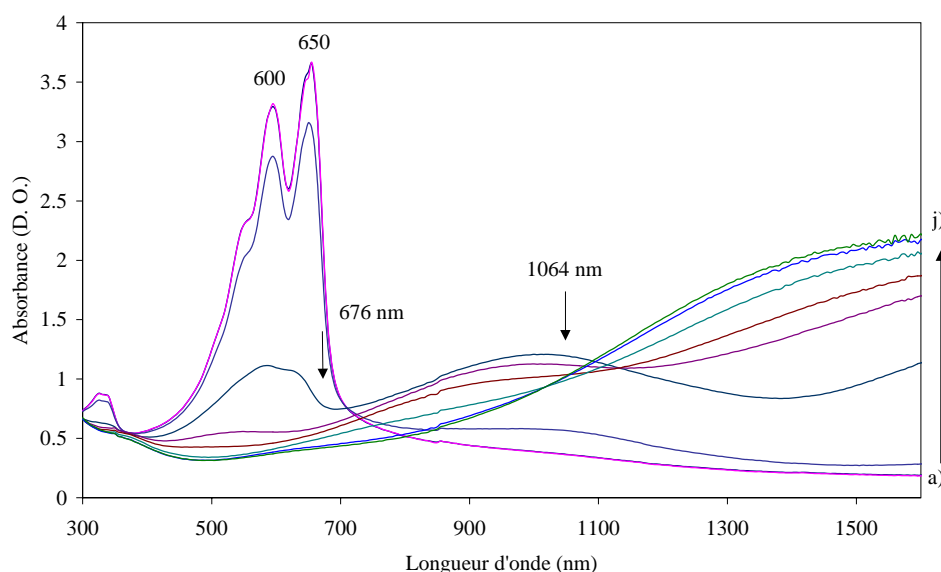


Figure IV-7 : Spectres d'absorption optique *in situ* réalisés dans ACN/TBABF₄ 0,1 M sur le PEDT-C₁₄ déposé sur ITO, pour a) -1 ; b) $-0,8$; c) $-0,3$; d) $-0,2$; e) $-0,1$; f) 0 ; g) $+0,1$; h) $+0,3$; i) $+0,6$; j) $+0,8$ V.

On peut noter un point isobestique, qui se trouve dans le proche infrarouge (vers 1150 nm). Ceci dénote une interconversion entre deux différentes espèces chargées. On peut relier ces comportements aux pics d'oxydation des cyclovoltammogrammes. En effet, le changement brusque d'absorption correspond au pic d'oxydation (figure IV-4). Le second changement observé, graduel, se produit à l'endroit du plateau en voltammétrie cyclique.

II-2. 4 Spectroscopie Raman *in situ* du PEDT-C₁₄

Le phénomène de fluorescence observé dans le bleu et le vert n'a pas permis d'étudier le polymère à ces longueurs d'onde.

II-2. 4. 1 Etude dans le rouge

Comme il a été vu au paragraphe précédent en absorption optique *in situ*, la longueur d'onde 676 nm correspond à la bande d'absorption relative à la transition $\pi-\pi^*$ du polymère. Contrairement au PEDT, on constate qu'il n'y a pas de "queue d'absorption" dans le rouge à l'état dopé. Nous ne sommes donc pas en résonance avec les structures dopées du PEDT-C₁₄, mais uniquement avec les structures neutres.

Les spectres de diffusion Raman *in situ* obtenus sont représentés sur la figure IV-8. Les bandes correspondant aux vibrations des segments neutres du polymères sont pointées à 1517, 1427 et 1376 cm⁻¹. Au cours du dopage, ces bandes diminuent en intensité, et on n'aperçoit plus que la bande à 1427 cm⁻¹ à partir de - 0,1 V. Pour ce même potentiel, on remarque qu'elle s'élargit. Cet élargissement s'accroît et devient évident pour + 0,3 V. Le gros massif observable pour + 0,8 V montre bien le début de dégradation du polymère, les différents pics correspondant à différents segments oxydés.

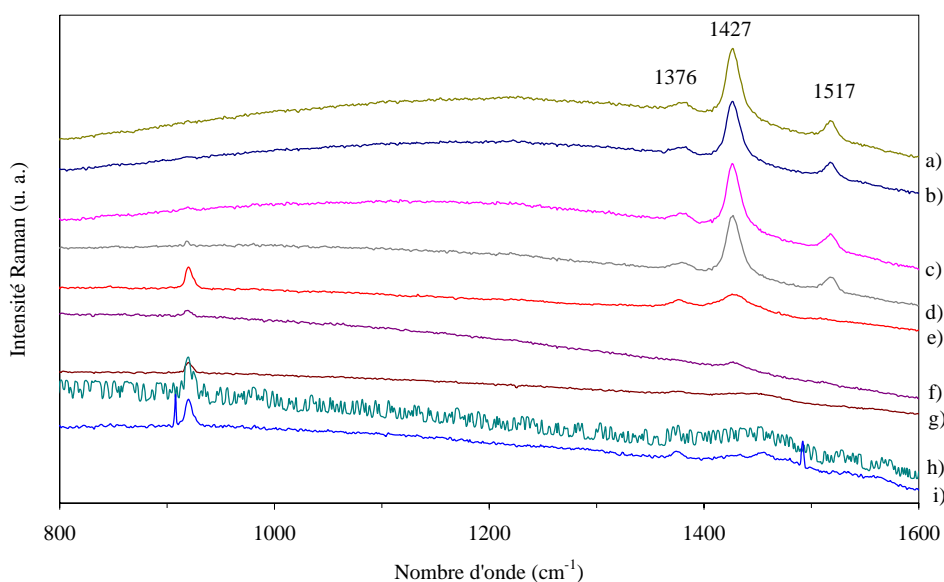


Figure IV-8 : Diffusion Raman *in situ* réalisée à 676 nm sur un film de PEDT-C₁₄ dans ACN/TBABF₄ 0,1 M, pour a) - 1 ; b) - 0,8 ; c) - 0,5 ; d) - 0,3 ; e) - 0,1 ; f) 0 ; g) + 0,3 ; h) + 0,5 ; i) + 0,8 V.

II-2. 4. 2 Etude dans l'infrarouge (1064 nm)

Toujours d'après l'étude en absorption optique, la longueur d'onde 1064 nm correspond à la première bande d'absorption apparaissant au cours du dopage, dans le domaine infrarouge. Cela signifie donc que nous serons en résonance avec les structures dopées du polymère, espèces présentes lors du "dopage intermédiaire".

Les spectres réalisés à 1064 nm sont présentés figure IV-9. On peut d'ores et déjà constater que le signal du polymère neutre est beaucoup moins intense que celui de l'électrolyte. Les bandes les plus intenses observées pour le polymère sont situées à 1519 et 1428 cm^{-1} . Elles correspondent aux vibrations d'élongation antisymétrique et symétrique de la liaison $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$.

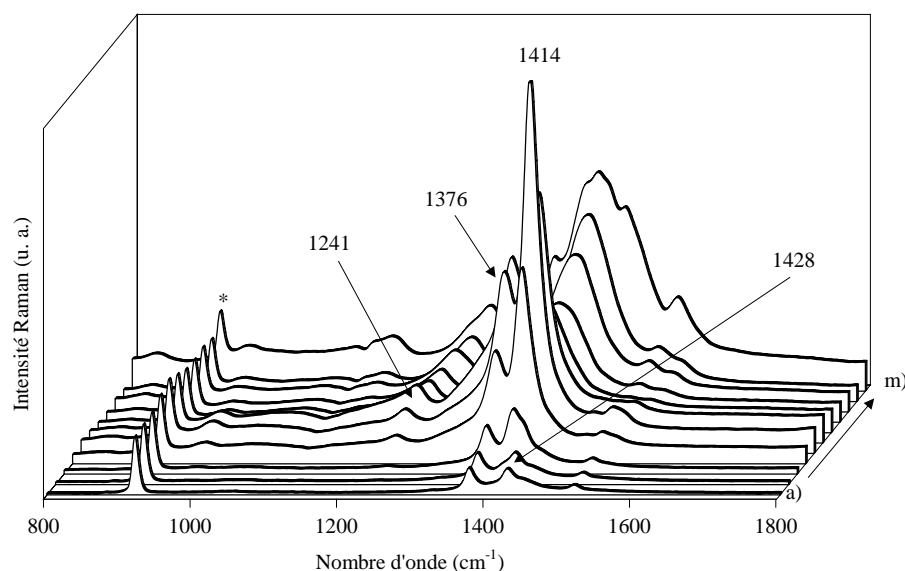


Figure IV-9 : Spectres de diffusion Raman ($\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm) réalisés *in situ* sur un film de PEDT- C_{14} , dans ACN/TBABF₄ 0,1 M, à : a) -1 ; b) -0,8 ; c) -0,6 ; d) -0,5 ; e) -0,4 ; f) -0,3 ; g) -0,2 ; h) 0 ; i) +0,2 ; j) +0,4 ; k) +0,6 ; l) +0,8 ; m) +1 V (* solvant).

A partir de -0,6 V et jusqu'à -0,2 V, on observe une hausse de l'intensité des bandes situées dans la région 1350 - 1450 cm^{-1} . En fait, la bande située à 1428 cm^{-1} est recouverte par une nouvelle bande étroite, due au dopage, et située à 1414 cm^{-1} . La bande à 1376 cm^{-1} , correspondant à la liaison $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$, voit également son intensité nettement augmenter. Elle était probablement déjà présente sur les spectres de l'état neutre, mais elle était recouverte par l'une

des bandes de l'acétonitrile, qui sort à la même position. Il est intéressant de noter que le signal le plus intense est recueilli pour un potentiel de $-0,3$ V, qui correspond au début de la montée du pic d'oxydation, sur le cyclovoltammogramme obtenu lors du dopage (figure IV-4). L'écart dû à la différence d'électrode de travail (ITO au lieu de Pt) est de $-0,05$ V, observé sur les CVs (CV d'absorption optique non présenté ici). La forme relativement fine de la bande observée peut être due à l'apparition de charges localisées le long de la chaîne polymère. Ensuite, ces deux bandes décroissent, essentiellement celle à 1414 cm^{-1} ; leurs intensités sont voisines pour 0 V.

A partir de $+0,2$ V, la bande à 1376 cm^{-1} reste inchangée en intensité ainsi qu'en position. L'autre diminue encore, puis est recouverte par une nouvelle bande large située à 1438 cm^{-1} . Celle-ci continue ensuite à augmenter en intensité. Il n'est pas évident de déterminer avec précision le potentiel auquel ce recouvrement a lieu, du fait de la largeur de cette bande. Il semble cependant se situer vers $+0,2$ V. La largeur de cette bande peut être due à l'apparition d'espèces chargées délocalisées, créées le long de la chaîne.

On peut également noter l'apparition de bandes induites par le dopage, notamment à 1241 et 1540 cm^{-1} pour $-0,4$ V. Une bande à 1280 cm^{-1} apparaît à 0 V, qui croît et s'élargit jusqu'à recouvrir celle à 1241 cm^{-1} . Deux autres apparaissent à ce même potentiel, pointées à 1558 et 1526 cm^{-1} . Ces bandes croissent lentement durant le dopage.

A $+1$ V, la dégradation du polymère est visible : la large bande centrée sur 1440 cm^{-1} contient plusieurs maxima correspondants aux segments suroxydés.

Pour compléter nos études, des mesures de résonance paramagnétique électronique ont été enregistrées, afin de déterminer quelles sont les espèces chargées apparaissant au cours du dopage.

II-2. 5 Etude de résonance paramagnétique électronique (RPE) in situ

Le film étudié a été synthétisé durant 50 secondes à $+0,9$ V vs. AgNO_3/Ag sur un fil de platine à partir d'une solution $\text{ACN}/\text{TBABF}_4$ $0,1\text{ M}/\text{EDT-C}_{14}$ 10^{-2} M , puis plongé dans la cellule RPE du laboratoire, emplie de notre électrolyte $\text{ACN}/\text{TBABF}_4$ $0,1\text{ M}$. Les cyclovoltammogrammes obtenus lors du dopage dans cette cellule sont présentés sur la figure IV-10.

Le voltammogramme n'est jamais plat, depuis le début l'oxydation semble graduelle. Le pic d'oxydation débute vers $+0,1$ V, puis atteint son maximum pour $+0,45$ V. Un léger

plateau se dessine ensuite pour + 0,7 V, puis une seconde augmentation du courant est visible à partir de + 0,9 V.

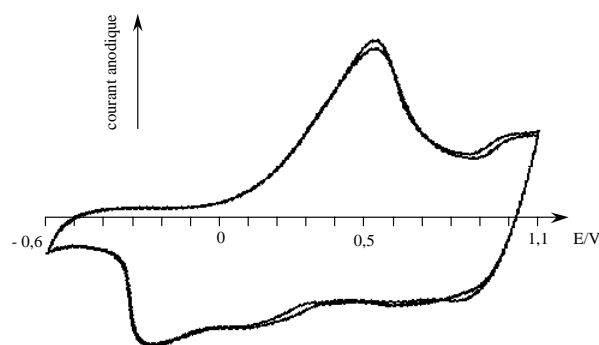


Figure IV-10 : Cyclovoltammogrammes enregistrés lors du dopage du PEDT-C₁₄ dans notre cellule RPE, dans ACN/TBABF₄ 0,1 M. Vitesse de balayage : 30 mV/s.

Le film a ensuite été soumis à un potentiel de - 0,6 V (par rapport au fil d'argent) durant une nuit. Les mesures de signal RPE ont été effectuées entre - 0,6 V et + 1,1 V sur un cycle redox, et l'intensité normalisée du signal obtenu en fonction du potentiel appliqué est présentée sur la figure IV-11.

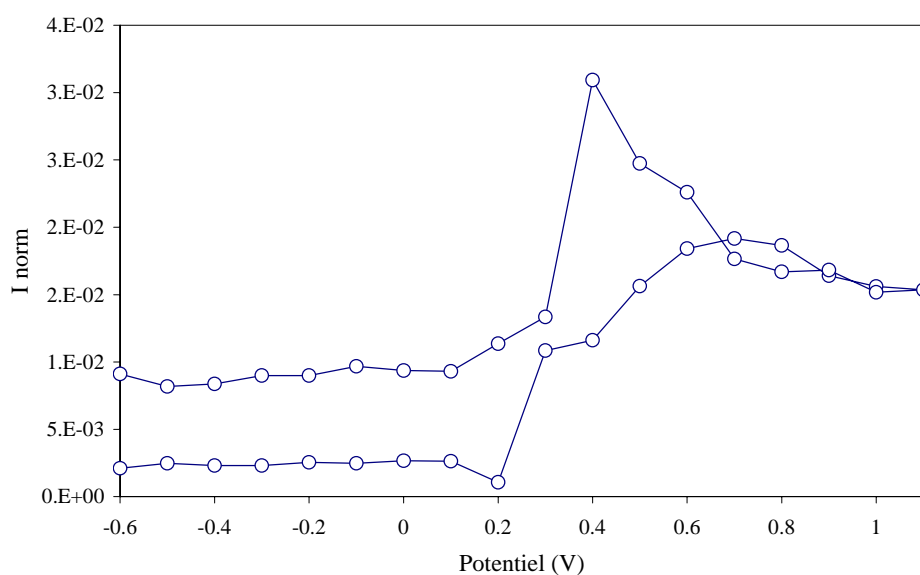


Figure IV-11 : Etude RPE *in situ* du PEDT-C₁₄ (électrolyte : ACN/TBABF₄ 0,1 M).

A l'état réduit, le signal de départ n'est pas nul, ce qui montre déjà un comportement différent par rapport au PEDT. Il est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$. Ce signal est constant jusqu'à + 0,2 V. Il augmente ensuite rapidement jusqu'à une intensité de $2 \cdot 10^{-2}$ pour + 0,7 V, puis tend à diminuer jusqu'à + 1,1 V. Dans la partie réduction, le signal augmente à nouveau entre + 0,7 et + 0,6 V jusqu'à $3 \cdot 10^{-2}$, diminue entre + 0,4 et + 0,2 V, puis reste constant ensuite, avec une intensité de 10^{-2} . Ces deux changements se produisent aux potentiels où apparaissent deux pics de réduction. On peut donc dire que des espèces possédant un spin apparaissent après + 0,2 V au cours du dopage, que le nombre de ces espèces diminue après + 0,7 V, mais qu'elles semblent rester majoritaires dans le polymère. Le signal résiduel observé pour le polymère en fin de réduction est tout de même important.

II-2. 6 Corrélation entre ces différentes techniques

Avant de pouvoir interpréter les résultats de ces différentes expériences, il convient d'harmoniser les potentiels. Pour cela, nous avons pris comme "référence" les expériences de cyclovoltammétrie et de diffusion Raman, c'est-à-dire les potentiels appliqués entre deux plaques de platine, par rapport à AgNO₃/Ag. Il nous faut donc "décaler" les potentiels d'absorption optique, de conductivité *in situ* et de RPE. Il faut d'abord relier les potentiels. Pour effectuer cette harmonisation, nous nous sommes appuyés sur les cyclovoltammogrammes obtenus pour chaque dopage, et tous les potentiels ont été "normalisés" par rapport au sommet du pic d'oxydation du polymère. Le tableau suivant montre les écarts entre les expériences :

	Raman	A.O.	Conductivité	RPE
Sommet du pic (V)	- 0,15	- 0,2	- 0,5	+ 0,45
Ecart à appliquer (E _{Ram} -E, en V)	0	+ 0,05	+ 0,35	- 0,6

(i) A l'état neutre

Le polymère montre une forte absorption dans le domaine du visible, caractéristique d'une structure vibronique, avec deux maxima à 600 et 650 nm. En diffusion Raman, le signal est peu intense, les bandes principales sont notées à 1519 et 1428 cm⁻¹. Le polymère est isolant,

avec une résistance supérieure à 10^7 Ohms. L'intensité de son signal RPE est de 2.10^{-3} et celui-ci est constant jusqu'à $-0,4$ V.

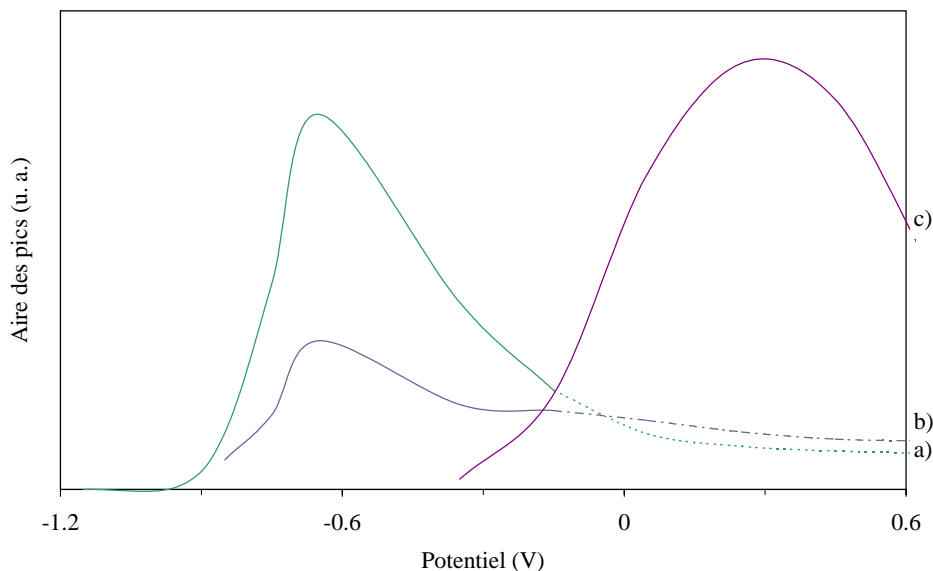


Figure IV-12 : Evolution de l'aire des pics de diffusion Raman (1064 nm) selon le potentiel appliqué : a) 1414, b) 1376, c) 1438 cm^{-1} .

(ii) jusqu'au pic d'oxydation (jusqu'à $+0,15$ V)

Selon les expériences et les géométries utilisées, le pic d'oxydation est plus ou moins large ; l'oxydation se fait donc sentir un peu plus tôt. Dès $-0,6$ V, (figure IV-12), on observe une hausse de l'intensité des bandes de diffusion Raman situées dans la région $1350\text{-}1450$ cm^{-1} . La bande située à 1428 cm^{-1} est recouverte par une nouvelle bande étroite, due au dopage, située à 1414 cm^{-1} , et le signal le plus intense est recueilli pour un potentiel de $-0,3$ V, qui correspond à la première partie de la montée du pic d'oxydation. La bande à 1376 cm^{-1} croît également. Ensuite, ces deux bandes décroissent, essentiellement celle à 1414 cm^{-1} ; leurs intensités sont voisines pour 0 V. Des bandes induites par le dopage apparaissent, à 1241 et 1540 cm^{-1} pour $-0,4$ V, et à 1558 , 1526 et 1280 cm^{-1} pour 0 V.

Le signal RPE augmente d'un ordre de grandeur entre $-0,4$ et $-0,3$ V. Il augmente ensuite jusqu'à la valeur de $1,9.10^{-2}$ pour $+0,1$ V. La conductivité, elle, commence à croître à $-0,35$ V, puis cette croissance devient très importante entre $-0,3$ et $-0,2$ V. Elle est d'au

moins cinq ordres de grandeur. Au niveau du sommet du pic, la résistance est inférieure à 100 Ohms.

Entre $-0,25$ et $-0,15$ V, on observe une décroissance très importante de la bande d'absorption optique dans le visible, au profit de deux autres bandes situées à 1000 et autour de 1800 nm (figure IV-13). Jusqu'à $+0,15$ V, cette bande dans le visible continue de décroître, et finit par disparaître. La première des bandes dans l'infrarouge, quant à elle, diminue graduellement, tandis que l'autre semble augmenter et se décaler vers 1600 nm. Un point isobestique est visible à 1150 nm. Il laisse supposer une interconversion entre deux espèces chargées.

Durant la montée du pic d'oxydation essentiellement, une nouvelle espèce chargée, porteuse d'un spin non nul, est créée. Ce sont très certainement des polarons, porteurs de spins $\frac{1}{2}$. C'est à ce moment que le polymère devient conducteur. Spectroscopiquement, cette espèce génère une nouvelle bande de diffusion Raman étroite, indiquant qu'elle est plutôt localisée, et aussi deux bandes d'absorption dans l'infrarouge.

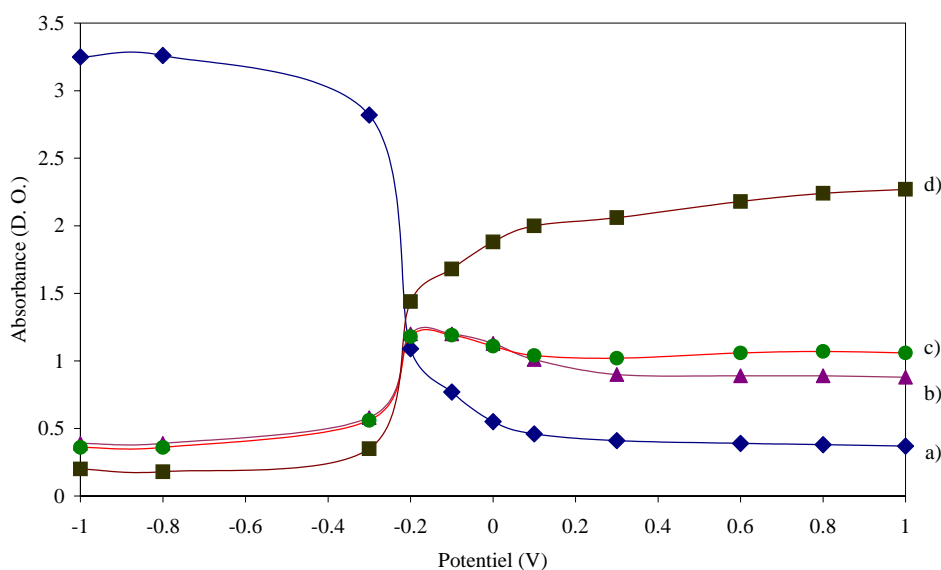


Figure IV-13 : Evolution de la hauteur des bandes d'absorption optique en fonction du potentiel appliqué : a) 600, b) 1000, c) 1064, d) 1800 nm.

(iii) Après le pic

La bande de diffusion Raman située à 1414 cm^{-1} diminue encore, puis est recouverte par une nouvelle bande large située à 1438 cm^{-1} . Celle-ci continue ensuite à augmenter en intensité. La bande à 1280 cm^{-1} croît et s'élargit jusqu'à recouvrir celle à 1241 cm^{-1} . La bande située à 1376 cm^{-1} ne semble pas bouger en intensité, et celles à 1558 et 1526 cm^{-1} croissent lentement durant le reste du dopage. La conductivité augmente très légèrement, alors que le signal RPE diminue, également légèrement. En absorption optique, une seule bande très large centrée sur 1600 nm subsiste.

A l'état hautement dopé, l'espèce chargée présente donne naissance à une bande large en diffusion Raman ainsi qu'en absorption optique. Elle semble donc plus délocalisée sur la chaîne polymère que la précédente. Elle modifie peu la conductivité du polymère. La RPE indique toujours un nombre important de spins, ce qui pourrait signifier que les polarons ne se combinent pas beaucoup en bipolarons, espèces ne possédant pas de spin.

(iv) Dégradation

La dégradation, ou suroxydation, du film, est clairement montrée par la diffusion Raman et par la conductivité. Dans le premier cas, le spectre présente, pour un potentiel de $+1\text{ V}$, une très large bande située vers 1450 cm^{-1} , possédant plusieurs maxima correspondant aux segments suroxydés. Dans le second, cette dégradation se traduit vers $+0,95\text{ V}$ par une augmentation de la résistance du film, expliquée plus haut.

L'analyse groupée de ces expériences nous permet d'avoir une vision plus globale des modifications des propriétés du PEDT- C_{14} lors de son dopage. Ceci nous amène à proposer un mécanisme reflétant les différents changements de structure électronique qui se produisent pendant le dopage.

II-2. 7 Proposition d'un mécanisme de dopage

Contrairement au PEDT, ce mécanisme n'a pas été déduit des calculs et de l'observation des spectres de diffusion Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 1064\text{ nm}$), mais uniquement de l'observation du comportement des bandes principales de diffusion Raman et d'absorption optique durant le dopage. Il est représenté sur la figure IV-14 :

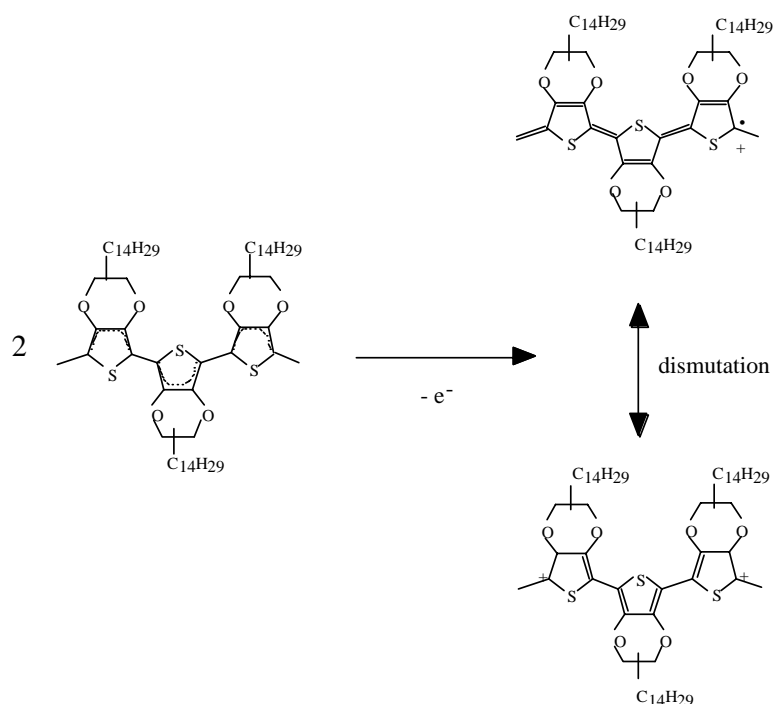


Figure IV-14 : Mécanisme de dopage proposé d'après nos études optiques.

III - ETUDE DU DIMERE : LE BIS-EDT-C₁₄

III-1 Synthèse

La même procédure que lors de la synthèse du bis-EDT (chapitre 2) a été suivie, en partant de 700 mg de monomère. 74 mg ($M=674$, $1,09 \cdot 10^{-4}$ moles) d'un produit brun-rouge sont recueillis, qu'il n'a pas été possible de purifier efficacement. Ce produit est collant, et difficilement manipulable.

III-2 Caractérisations

La petite quantité de produit obtenu ainsi que sa faible pureté n'ont pas permis de réaliser toutes les expériences souhaitées.

♦ Diffusion Raman

Sur la figure IV-15 est présenté le spectre de diffusion Raman à 1064 nm du dimère. De nombreux pics sont visibles, malgré la ligne de base très irrégulière. Le plus important est le pic situé à 3055 cm^{-1} , indicatif de la présence de la liaison $\text{C}_{\alpha}\text{-H}$.

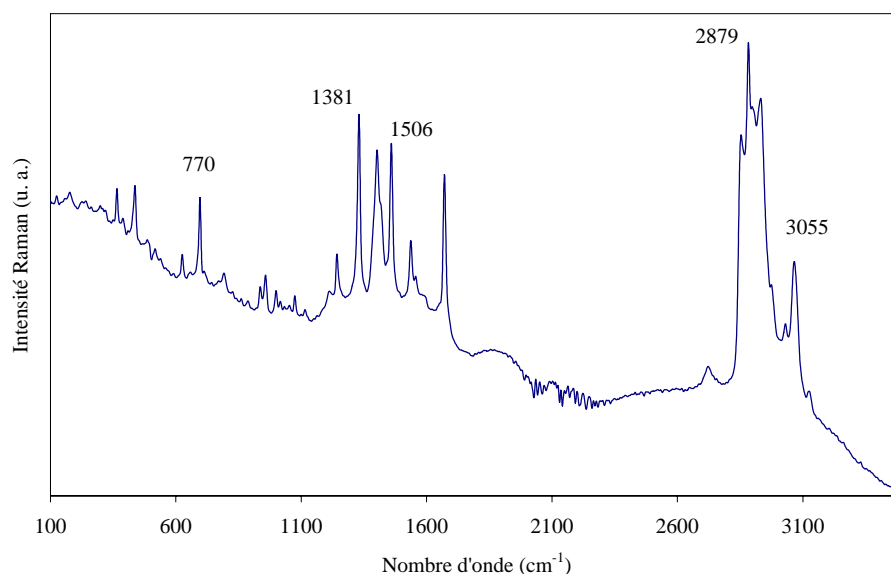


Figure IV-15 : Spectre de diffusion Raman (1064 nm) du bis-EDT-C₁₄.

♦ Absorption infrarouge

La figure IV-16 montre le spectre d'absorption infrarouge du dimère, où la zone après 2800 cm⁻¹ confirme la présence de la chaîne alkyle, ainsi que la liaison C_α-H, comme en Raman.

Le tableau suivant liste les principales bandes visibles sur ces spectres :

	Fréquences des bandes expérimentales (cm ⁻¹)								
Raman	3055	2926	2879	1581	1506	1467	1451	1381	1296
IR	3108?	2920	2849	1568	1487	1469	1440	1366	1188
Raman	1134	1063	1023	1002	770	702	520	451	
IR	1159	1110	1077 – 992 (massif)	919	870	800	760	752	721

♦ RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 0,88 (t, CH₃) ; 1,26 (s, CH₂ chaîne) ; 1,53-1,68 (m, CH₂ proches de l'anneau) ; 3,9-4,0 (td, CH₂ anneau) et 4,1-4,7 (m, CH-Alk) ; 6,23 (s, C_α-H)

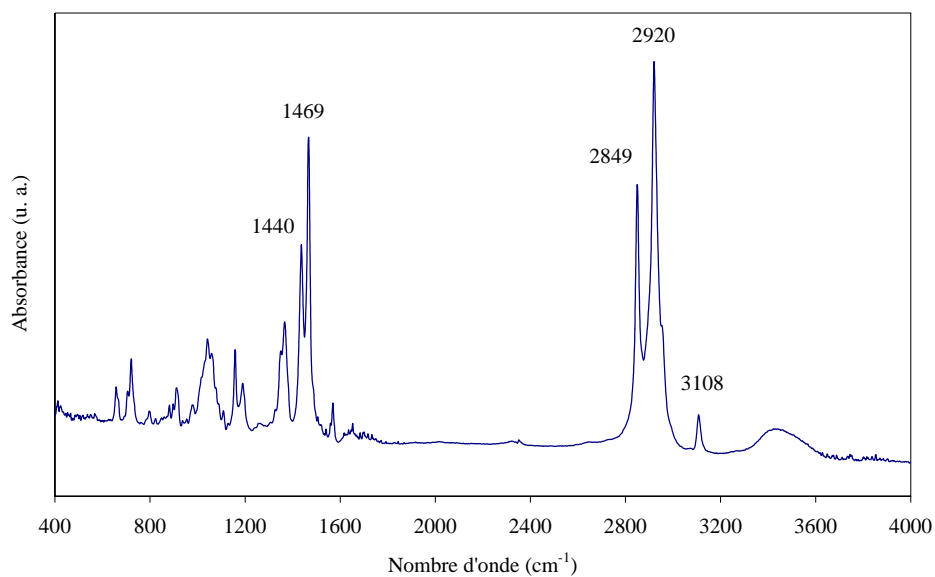


Figure IV-16 : Spectres d'absorption IR du bis-EDT-C₁₄.

III-3 Etudes

III-3. 1 Polymérisation

Mise en solution :

- 34 mg de bis-EDT-C₁₄ ont été dissous dans 50 ml d'une solution ACN/TBABF₄ 0,1 M, pour obtenir une concentration de 10⁻³ M. Il a fallu passer la fiole deux heures aux ultrasons pour dissoudre entièrement le produit. Lorsqu'elle s'est refroidie, elle est redevenue trouble.

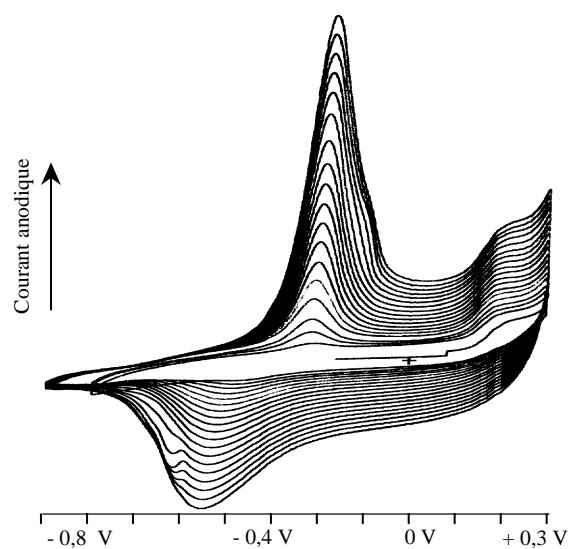


Figure IV-17 : Cyclovoltammogrammes enregistrés lors de la polymérisation du bis-EDT-C₁₄, dans ACN/TBABF₄ 0,1 M/bis-EDT-C₁₄ 10⁻³ M. Vitesse de balayage : 50 mV/s.

Lors de la polymérisation, on observe le pic d'oxydation irréversible du monomère à + 0,3 V (figure IV-17). Ensuite, le comportement électrochimique est le même que pour le polymère synthétisé à partir du monomère.

III-3. 2 Etudes in situ

- Voltammétrie cyclique

Le cyclovoltammogramme enregistré lors du dopage du poly(bis-EDT-C₁₄) dans ACN/TBABF₄ 0,1 M montre un pic d'oxydation étroit à - 0,12 V. A + 0,3 V, l'intensité du courant anodique augmente à nouveau. Comme pour le bis-EDT, il semble qu'il continue à polymériser, indiquant que nous avons synthétisé un polymère contenant des chaînes courtes.

- Absorption optique

Le comportement est le même que pour le polymère déjà étudié ci-dessus. La principale différence est la meilleure résolution des pics à l'état neutre : 4 sont visibles, à 495 (épaulement), 539, 587 et 650 nm. Ce spectre n'est pas présenté ici.

- Diffusion Raman

Le comportement est le même, une bande étroite pousse à 1411 cm⁻¹ à partir de - 0,5 V, atteint son maximum pour - 0,3 V, puis diminue et est recouverte par une nouvelle bande large. Cependant, la position des pics est alors différente : la bande large qui pousse se décale de 1410 (0 V) à 1423 cm⁻¹ (+ 0,5 V), et non plus de 1414 à 1438 cm⁻¹. De plus, la bande située à 1242 cm⁻¹ pour - 0,3 V semble se décaler progressivement jusqu'à 1265 cm⁻¹ pour + 0,5 V. On peut également noter qu'à ce dernier potentiel, le polymère ne donne pas de spectre caractéristique de la dégradation, indiquant bien que le phénomène observé à + 0,3 V n'est pas la dégradation.

IV - POLYMERISATION CHIMIQUE

Nous avons également synthétisé le PEDT-C₁₄ par voie chimique, et ses propriétés optiques ont aussi été étudiées.

IV-1 Polymère aléatoire

IV-1. 1 Procédure utilisée

Deux procédures ont été employées : une polymérisation due à l'action oxydante du brome, et la seconde, plus classique, par réaction avec le chlorure de fer FeCl₃.

- **Polymérisation par action oxydante du brome**

500 mg ($1,48 \cdot 10^{-3}$ moles) d'EDT-C₁₄ sont dissous dans 2 ml de CHCl₃. On ajoute à cette solution 0,47 g de brome ($2,96 \cdot 10^{-3}$ moles) dilués dans 2 ml de CHCl₃, en une portion. Après agitation pendant 3 heures, le HBr formé est neutralisé par le versement d'une solution aqueuse de Na₂CO₃ 0,1 M. Après séparation de la phase organique, celle-ci est séchée sur Na₂SO₄, puis le chloroforme est éliminé par évaporation rotative.

- **Polymérisation "classique" par action de FeCl₃.**

♦ Nous avons utilisé des quantités stœchiométriques d'agent oxydant, afin d'obtenir un rendement en polymère soluble total. En effet, Kumar et Reynolds ont montré que, selon le rapport FeCl₃/monomère, on pouvait obtenir 100 % de polymère soluble dans CHCl₃ quand celui-ci était égal à 1, alors que lorsqu'il augmentait la fraction soluble obtenue diminuait. Lorsque ce rapport atteint 5, le polymère est totalement insoluble (ref 05).

♦ Sous atmosphère d'Argon, on introduit dans un ballon tricol 30 ml de CHCl₃ sec. Il a pour cela été séché sur tamis moléculaires de 4 Å. On ajoute 144 mg de FeCl₃ ($0,89 \cdot 10^{-3}$ moles). Après purge à l'Argon, une solution de 300 mg de monomère ($0,89 \cdot 10^{-3}$ moles) dissous dans quelques millilitres de CHCl₃ (non sec) est ajoutée. Lors du versement, la solution se colore en brun-rouge, puis elle est bleutée après 20 heures d'agitation. Le polymère est alors récupéré par évaporation du chloroforme, puis lavé avec MeOH et centrifugé. On recommence deux fois cette procédure. On obtient alors après séchage 128 mg de PEDT-C₁₄ dopé.

Le polymère récupéré est soluble dans le chloroforme et dans d'autres solvants halogénés, comme le dichlorométhane ou encore le tétrachloroéthane, ainsi que dans le THF.

♦ **Dédopage par voie ammoniacale**

Le polymère est mis en solution dans 10 ml de CH₂Cl₂ dans un erlenmeyer de 250 ml, puis 50 ml de NH₄OH 2 M sont ajoutés. On laisse sous forte agitation pendant 5 heures, puis on sépare les phases dans une ampoule à décanter. Après deux lavages successifs à l'eau, le dichlorométhane est évaporé et séché à l'air. On obtient alors le polymère dédopé.

IV-1. 2 Caractérisation

• Caractérisation DRX

On observe sur la figure IV-18 une unique bosse large, centrée sur 20° , ce qui est un peu différent du PEDT, qui, rappelons-le, donne un diffractogramme comportant une série de bosses (figure II-21).

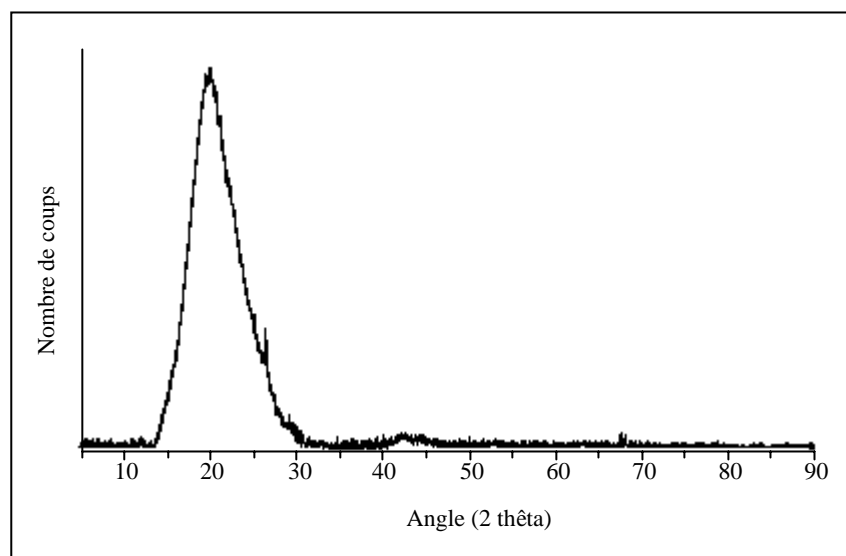


Figure IV-18 : Diffractogramme de rayons X réalisé sur le PEDT-C₁₄ dopé, après correction de la ligne de base.

• Etude RMN (réalisée au Mans) (CDCl₃) :

* ^1H : on retrouve les pics correspondant aux hydrogènes de la chaîne alkyle du monomère, mais élargis et moins bien définis, probablement à cause des différentes longueurs de chaînes. On observe uniquement un singulet vers 0,88 ppm au lieu du triplet pour le monomère (CH₃ des chaînes), un singulet large vers 1,22 ppm (CH₂ des chaînes), deux massifs vers 1,62 et 1,76 ppm et enfin deux massifs très larges vers 3,98 et 4,25 ppm, au lieu de deux séries de pics. Ces pics sont un peu décalés par rapport au monomère. Le singulet sortant à 6,28 ppm, correspondant aux liaisons C $_{\alpha}$ -H, n'est plus visible, indiquant que le polymère possède un nombre de motifs suffisamment élevé.

* ^{13}C : on voit des pics à 14,10 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ; 22,71 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{--CH}_3$) ; 25,00 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$) ; 29,39-29,75 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ chaîne) ; 31,97 ($\text{CH}_2\text{--}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{--}(\text{CH}_2)_{11}\text{--CH}_3$) ppm.

• Chromatographie d'exclusion stérique :

▪ excès Br_2 : le polymère a été étudié dans du THF stabilisé. Avec un détecteur diffractométrique, l'équivalent polystyrène est 2612 (Mn), (Mp 3161). Avec un détecteur UV, on trouve en équivalent polystyrène Mn=2206, Mp=3048. Nous pouvons donc dire que le polymère est composé d'environ 2400 unités en moyenne.

▪ FeCl_3 : avec un détecteur diffractométrique, on trouve en équivalent polystyrène Mn=3379 et Mp=6912. Avec un détecteur UV, les valeurs sont similaires, Mn=3075 et Mp=6401. Ce polymère possède une longueur de chaîne légèrement plus grande que le précédent, avec environ 3200 unités en moyenne. Il faut cependant noter que la durée de réaction est plus longue.

• Absorption optique du PEDT- C_{14} chimique réduit par NH_4OH :

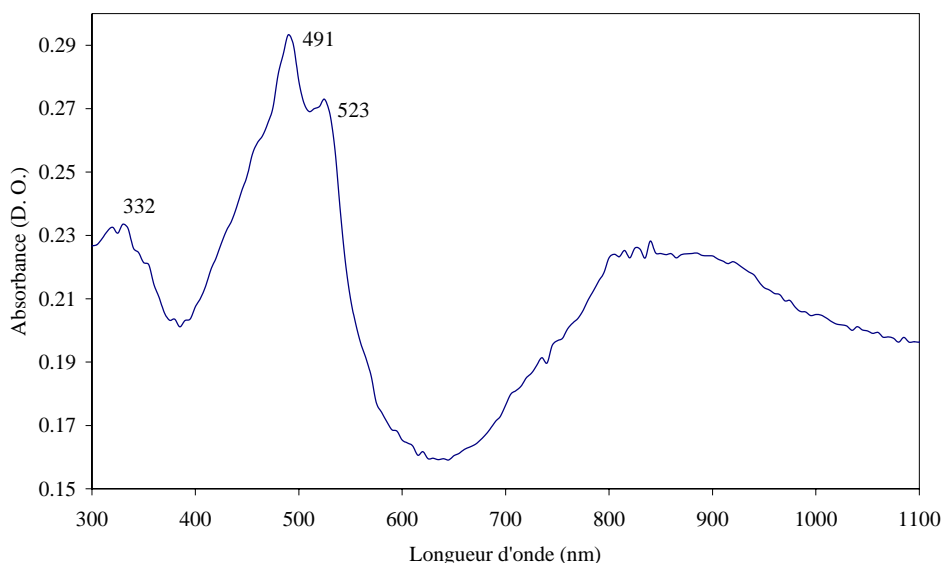


Figure IV-19 : Spectre d'absorption optique du PEDT- C_{14} chimique réduit quelques heures avec NH_4OH 2 M, dissous dans du THF distillé.

On remarque sur la figure IV-19 une bande d'absorption dans le visible, avec deux maxima situés à 491 et 523 nm, ce qui est nettement plus bas que pour le polymère électrochimique,

ainsi qu'une large bande centrée autour de 850 nm. Il est donc évident que le polymère réalisé chimiquement n'est jamais totalement dédopé, même après un traitement avec NH_4OH . Cette conclusion est la même que celle du chapitre précédent, et publiée notamment par Yamamoto (ref 06), indiquant que les membres de la famille du polythiophène ne sont jamais entièrement dédopés.

IV-1. 3 Etudes *in situ*

IV-1. 3. 1 Voltammétrie cyclique

Cette étude a été réalisée entre $-0,7$ et $+0,4$ V vs. AgNO_3/Ag sur platine, dans $\text{ACN}/\text{TBABF}_4$ $0,1$ M.

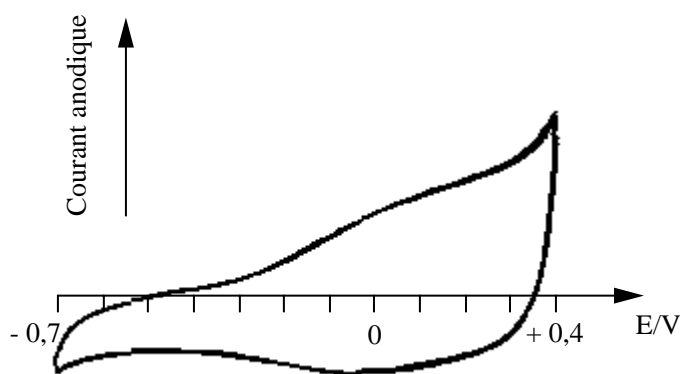


Figure IV-20 : Cyclovoltammogramme obtenu lors du dopage du PEDT- C_{14} synthétisé chimiquement, déposé sur Pt. Electrolyte : $\text{ACN}/\text{TBABF}_4$ $0,1$ M, vitesse de balayage : 50 mV/s.

Sur la figure IV-20, on n'observe plus du tout le pic d'oxydation étroit du polymère électrochimique ; on remarque une large bosse "centrée" sur 0 V. Le cyclovoltammogramme accuse toujours une certaine pente tout au long du dopage. Le courant d'oxydation augmente ensuite très rapidement après $+0,3$ V. Le large pic de réduction possède un extremum à $-0,1$ V.

IV-1. 3. 2 Etudes en diffusion Raman

Quelques grains ont été dissous dans quelques gouttes de chloroforme, et deux de ces gouttes ont été déposées sur une électrode de platine. Après évaporation, il reste un film violet sur l'électrode. A l'état oxydé, le film est bleu-vert.

- A 676 nm : la figure IV-21 présente les résultats obtenus. A $-0,7$ V, les bandes observées sont pointées à 1519, 1438 (épaulement), 1427, 1383 cm^{-1} , ainsi qu'une bande large et peu intense vers 1231 cm^{-1} . Au cours du dopage, le signal diminue, et la bande principale commence à s'élargir pour un potentiel de $-0,1$ V. A $+0,3$ V, elle devient vraiment très large, et elle s'écroule à $+0,6$ V. De plus, un phénomène de fluorescence apparaît à ces potentiels.

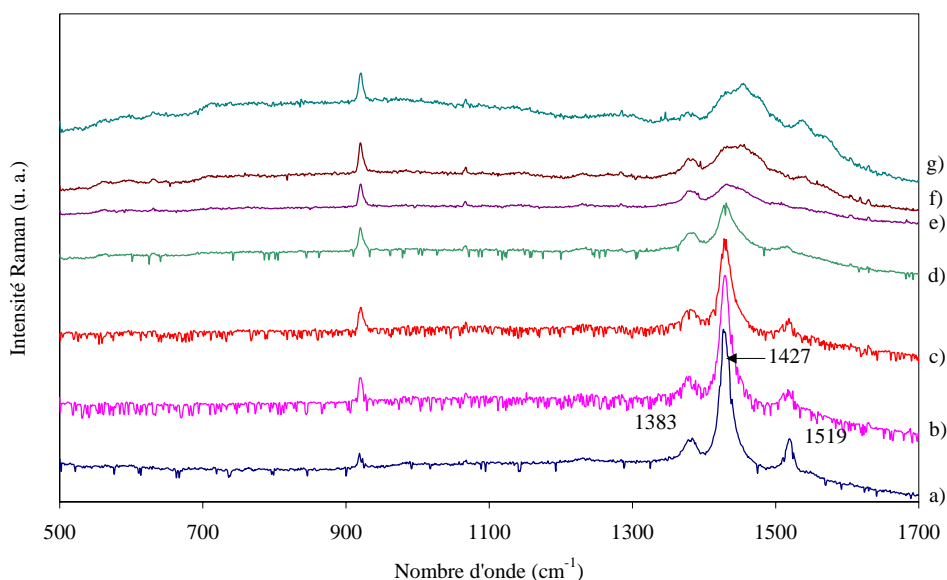


Figure IV-21 : Spectres de diffusion Raman réalisés *in situ* à 676 nm sur le PEDT-C₁₄ chimique déposé sur Pt, dans ACN/TBABF₄ 0,1 M : a) $-0,7$ V ; b) $-0,5$ V ; c) $-0,3$ V ; d) $-0,1$ V ; e) $+0,1$ V ; f) $+0,3$ V ; g) $+0,5$ V.

- A 1064 nm : sur la figure IV-22 sont reportés les spectres obtenus *in situ*. Les bandes les plus intenses observées pour $-0,8$ V sont pointées à 1563, 1530, 1427, 1375, 1279, 1251, et probablement une bande également située vers 1230 cm^{-1} , noyée dans le massif. Jusqu'à un potentiel de $+0,4$ V, aucun changement n'est observé. A ce potentiel, la bande principale est pointée à 1433 cm^{-1} et celle à 1251 cm^{-1} s'est déplacée et a augmenté en intensité. Elle est maintenant pointée à 1260 cm^{-1} , et a presque recouvert sa voisine. A $+0,6$ V, on ne voit plus qu'une bande large à 1274 cm^{-1} , et deux nouvelles bandes apparaissent plus nettement à 1340

et 1154 cm^{-1} . L'élargissement de la bande à 1530 cm^{-1} est également observé. En appliquant des potentiels supérieurs, jusqu'à $+1,4\text{ V}$, plus aucun changement n'apparaît.

Le problème est que le polymère n'est pas entièrement dédopé. Lorsque le potentiel appliqué devrait permettre d'observer le polymère neutre, le signal est supérieur à celui du solvant. Il correspond en fait au début du dopage du polymère électrochimique. De plus, le signal des segments neutres dans le rouge est assez intense, ce qui signifie que le polymère est faiblement dopé. Tout ce qui concerne le premier changement de comportement optique est ici occulté. Le second changement est alors le seul visible.

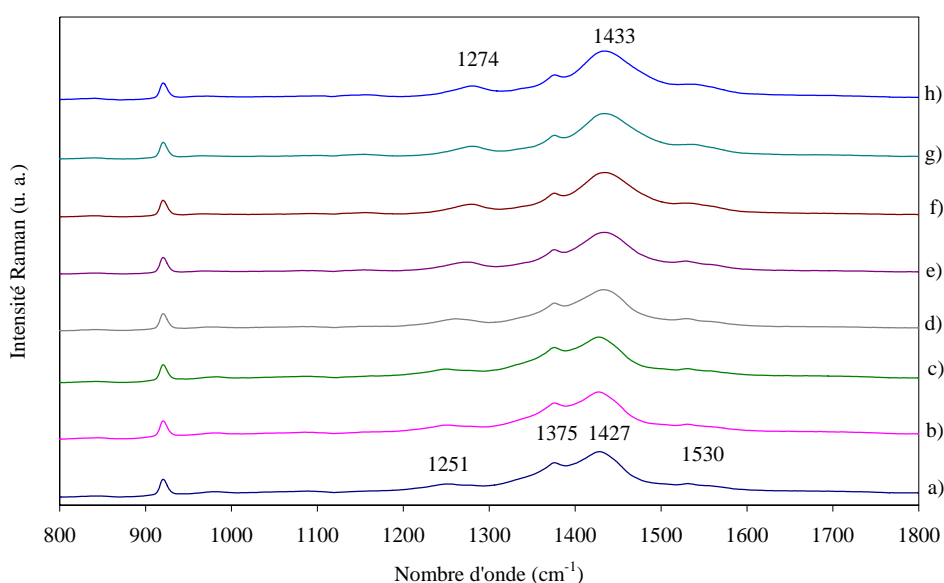


Figure IV-22 : Etude de diffusion Raman *in situ* à 1064 nm du PEDT- C_{14} chimique déposé sur Pt, dans ACN/TBABF₄ $0,1\text{ M}$: a) -1 ; b) $-0,8$; c) 0 ; d) $+0,4$; e) $+0,6$; f) $+0,8$; g) $+1$; h) $+1,4\text{ V}$.

Conclusion

On constate clairement, notamment à 1064 nm , que le polymère n'est pas entièrement dédopé : à l'état soi-disant neutre, le signal des espèces dopées est très visible. Et, contrairement au polymère électrochimique, une seule variation dans son comportement est observée à cette même longueur d'onde. De plus, le polymère est dégradé à des potentiels inférieurs à ceux observés pour le PEDT- C_{14} synthétisé électrochimiquement. Ceci est peut-être dû aux impuretés dopantes présentes dans le polymère. Il se pourrait également que,

comme pour le dimère, ce polymère chimique possède des chaînes plus courtes, qui polymérisent à nouveau vers + 0,4 V.

IV-2 Polymère régiorégulier

Nous avons tenté de réaliser la synthèse du PEDT-C₁₄ possédant des chaînes situées de façon régulière de part et d'autre des cycles, afin d'étudier ses propriétés optiques et de les comparer à l'autre PEDT-C₁₄. Nous avons suivi une procédure utilisant du zinc activé, décrite par Chen et Rieke (ref 07) pour les alkylthiophènes. Après avoir synthétisé le monomère dibromé, à l'aide d'un lithien, nous avons effectué la réaction avec ce zinc activé réalisé *in situ*. Malheureusement, après plusieurs tentatives, nous n'avons pas réussi à synthétiser de polymère, qu'il soit régiorégulier ou non.

CONCLUSION

Nous avons synthétisé un dérivé du PEDT intrinsèquement soluble, possédant une chaîne alkyle en C₁₄ greffée sur l'anneau oxyéthylène. Il possède les mêmes propriétés électrochromes que son polymère parent. Des études en voltammétrie cyclique montrent un seul pic d'oxydation, beaucoup plus étroit que pour le PEDT ; cependant deux événements distincts se produisent lors de son dopage, suivi par diffusion Raman à 1064 nm. De plus, son étude par absorption optique montre un couplage vibronique, dénotant une meilleure régularité des chaînes polymères. Sa conductivité à l'état dopé est également très bonne, et similaire à celle du PEDT. Le polymère synthétisé chimiquement, une fois déposé sous forme de film sur une électrode, montre le même comportement lors du dopage que le PEDT-C₁₄ électrochimique, si l'on tient compte de son état légèrement dopé dès le départ. Par contre, il semble se dégrader plus tôt.

BIBLIOGRAPHIE

- 01 B. Sankaran, J. R. Reynolds, *Macromolecules* 30, **1997**, 2582-2588
- 02 S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Chem. Mat.* 10, **1998**, 2101-2108
- 03 M. D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, M. Lapkowski, E. Vieil, J. Seroose, *J. Electrochem. Soc.* 147, **2000**, 1096
- 04 M. Lapkowski, A. Pron, *Synth. Met.* 110, **2000**, 79-83
- 05 A. Kumar, J. R. Reynolds, *Macromolecules* 29, **1996**, 7629-7630

06 T. Yamamoto, M. Abla, *Synth. Met.* 100, **1999**, 237

07 a) T.-A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* 114, **1992**, 10087-10088

b) T.-A. Chen, R. A. O'Brien, R. D. Rieke, *Macromolecules* 26, **1993**, 3462-3463

CHAPITRE 5

Chapitre 5

ETUDE DE DERIVES ALKOXYS

INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre 4 que l'ajout d'une chaîne alkyle avec 14 carbones modifiait certaines propriétés du PEDT. En plus de le rendre soluble dans différents solvants halogénés et le THF, elle semble augmenter la régularité de la chaîne polymère, ce qui est visible à la fois en diffraction des rayons X, en absorption optique et en voltammétrie cyclique notamment, où le pic d'oxydation observé est beaucoup plus étroit. Que se passe-t-il si on ajoute un oxygène dans la chaîne latérale ? Nous étudions dans ce chapitre des dérivés du PEDT comportant cette fois-ci une chaîne alkoxy greffée. Ces produits ont été synthétisés par François Tran-Van du LPME de Cergy-Pontoise, sous la direction du professeur Claude Chevrot.

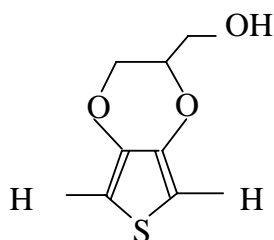
Après la caractérisation des monomères, nous réalisons la synthèse et le dopage électrochimiques de ces polymères. Nous regardons également l'effet de la longueur de la chaîne pendante sur les propriétés optiques du matériau.

Nous comparons enfin les résultats obtenus avec ceux réalisés sur ces mêmes polymères, mais synthétisés par voie chimique.

I - SYNTHESE DES DERIVES ALKOXYLES

La synthèse des produits alcoxylés a été mise au point pendant la thèse de Philippe Schottland réalisée à Cergy-Pontoise (ref 01). Elle se déroule en deux temps. Tout d'abord, il faut synthétiser un produit intermédiaire, le 2,3-dihydrothiéno [3,4-b][1,4]dioxin-2-yl méthanol, appelé EDTM. Dans un second temps, une chaîne dont la longueur peut varier lui est greffée.

I-1 Synthèse de l'EDTM



Cette synthèse se déroule en six étapes, et les trois premières sont identiques à celles que nous avons réalisées pour la production de l'EDT-C₁₄ (chapitre 4). Elle est reproduite sur la figure V-1.

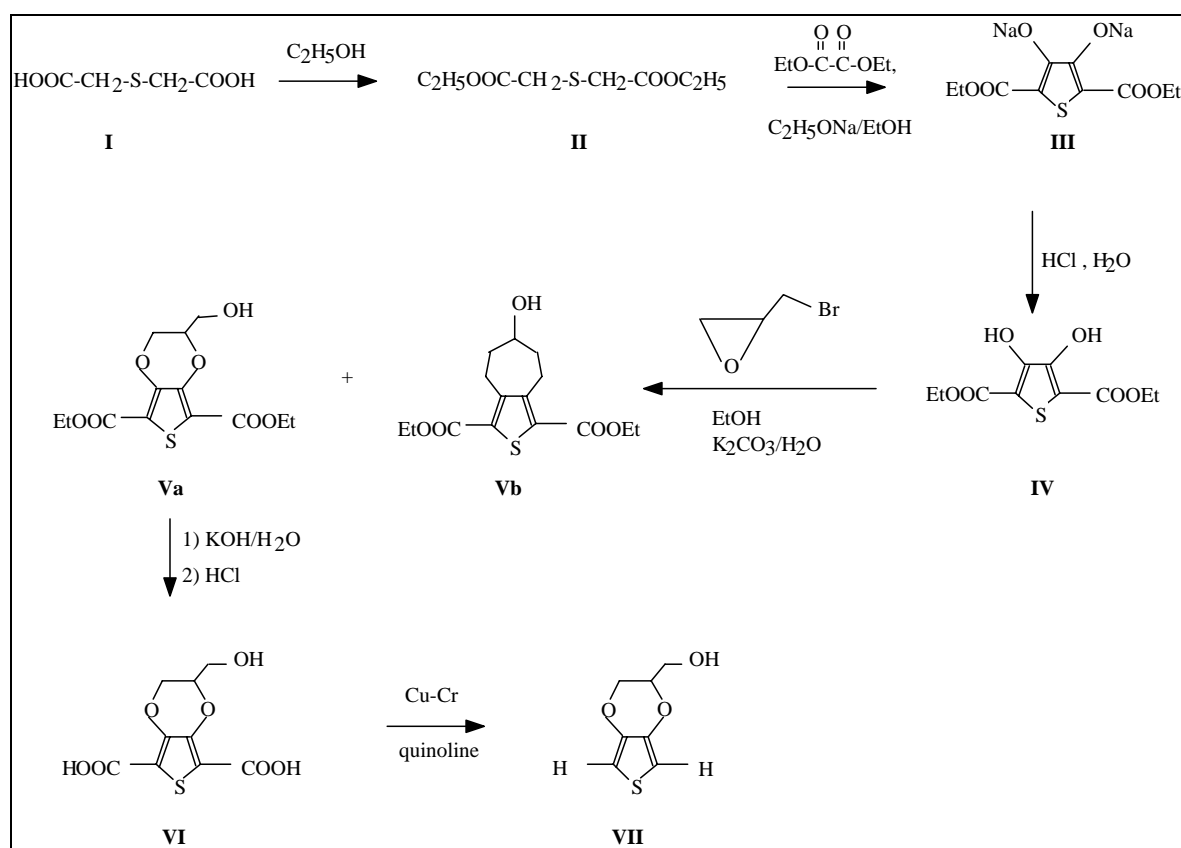


Figure V-1 : Schéma de la synthèse de l'EDTM.

Etape 1 : On dissout 50 g d'acide thiodiglycolique **I** dans 250 ml d'éthanol absolu bouillant. Après l'ajout de 20 ml d'acide sulfurique concentré, le tout est chauffé à reflux pendant 24 heures. Ensuite, le contenu du ballon est versé dans 300 ml d'eau distillée pour éliminer l'alcool et l'acide. On extrait ensuite trois fois à l'éther, on

lave avec une solution saturée de Na_2CO_3 , puis on sèche sur MgSO_4 . Après évaporation rotative, 57,2 g de diéthyl thiodiglycolate **II** sous la forme d'une huile orange sont récupérés, soit un rendement de 83 %.

Etape 2 : 25,3 g de diéthyl thiodiglycolate **II** sont mélangés à 45,1 ml d'oxalate de diéthyle. Le tout est versé goutte à goutte dans une solution d'éthanolate de sodium (37,9 g) dans 280 ml d'éthanol absolu refroidi à 0°C par bain de glace. Après chauffage à reflux une heure, filtration et séchage 24 heures à 60°C sous vide, on récupère 37,4 g du sel de disodium du diéthyl-3,4-dihydroxythiophène-2,5-dicarboxylate **III**, avec un rendement quantitatif.

Etape 3 : Ce sel **III** est ensuite dissous dans de l'eau distillée jusqu'à saturation. Cette solution est ensuite acidifiée avec HCl concentré jusqu'à complète précipitation d'un solide blanc. Après filtration et lavage avec 200 ml d'eau distillée, ce solide est séché sous vide à 100°C. On récupère ainsi 20,7 g de diéthyl-3,4-dihydroxythiophène-2,5-dicarboxylate **IV**, avec un rendement de 65 %.

Etape 4 : Ce composé **IV** est dissous dans 270 ml d'éthanol absolu et chauffé à reflux. On ajoute ensuite 6 ml d'épibromhydrine et 1,5 g de K_2CO_3 dissous dans 80 ml d'eau. Après chauffage à reflux pendant une heure, 0,8 g de K_2CO_3 et 10,4 g d'épibromhydrine sont rajoutés. Après 72 heures de réaction, le mélange est versé dans 300 ml d'HCl à 5 %. On extrait alors deux fois au chloroforme, puis on lave avec 300 ml de KCl à 5 %. Après séchage sur MgSO_4 , le solvant est éliminé par évaporation rotative. Le solide jaune recueilli est recristallisé avec 100 ml d'éther et, après filtration et séchage à l'étuve, on récupère 13,4 g d'une poudre blanche avec un rendement de 78 %. La RMN et la chromatographie en phase gazeuse indiquent un mélange d'isomères dans un rapport 90:10, le principal étant le diéthyl-2-(hydroxyméthyl)-2,3-dihydrothiéno[3,4-b]dioxine-5,7-dicarboxylate **Va**.

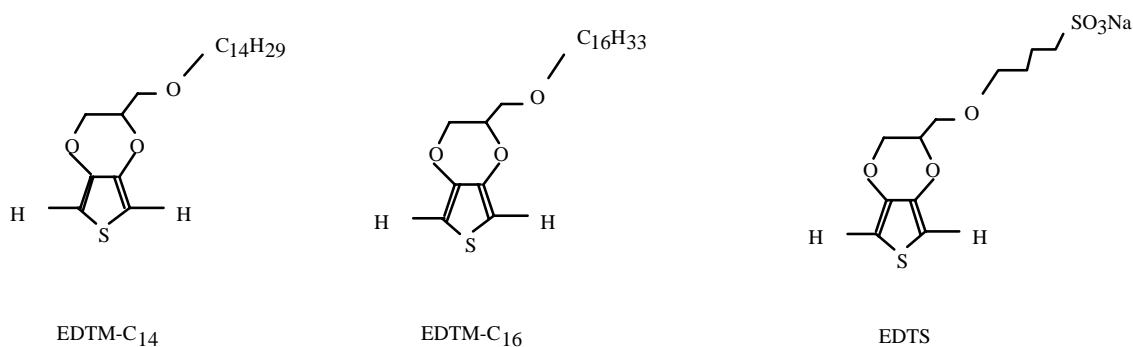
Etape 5 : 11,54 g de cette poudre sont dissous dans une solution réalisée en dissolvant 12 g de KOH dans 250 ml d'eau. On chauffe à reflux durant deux heures, puis on évapore sous vide jusqu'à réduire le volume de la solution à 100 ml environ. Le mélange est refroidi à 0°C par bain de glace puis 24 ml d'HCl concentré sont lentement ajoutés. Après filtration et séchage sous vide à 80°C, on obtient 9,22 g d'une poudre blanche grisâtre, l'acide 2-(hydroxyméthyl)-2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxine-2,7-dicarboxylique **VI**. Le rendement est alors de 97 %.

Etape 6 : 9,22 g de ce composé **VI** sont intimement mélangés à 1 g de catalyseur Cu-Cr, puis le mélange est additionné à 50 ml de quinoline fraîchement distillée. On chauffe alors le tout à 190°C sous azote pendant trois heures. Après retour à température ambiante, on verse 300 ml d'éther. Après filtration pour éliminer le catalyseur, le filtrat est lavé avec HCl à 5%, puis deux fois avec KCl à 5%. Après séchage sur MgSO_4 puis élimination du solvant par évaporation rotative, on purifie le produit obtenu sur colonne de silice (éluant : éther/cyclohexane 95/5). On récupère 3,22 g (19.10^{-3} moles) d'une huile jaune d'EDTM **VII** avec un rendement de 54 %. Il existe toujours un mélange 90:10 d'isomères.

I-2 Synthèse des dérivés alkoxylés

Une fois ce produit intermédiaire **VII** synthétisé, il reste à éthérifier la fonction alcool. C'est lors de cette dernière étape que l'on fait varier la longueur de la chaîne alkoxy. Les produits étudiés ici possèdent une chaîne alkyle greffée contenant soit 14 carbones, soit 16

carbones, soit un groupement sulfonate en bout de chaîne. Ils sont représentés sur la figure suivante. Les polymères correspondants seront par la suite dénommés PEDTM-C₁₄, PEDTM-C₁₆ et PEDTS respectivement.



La synthèse de l'EDTM-C₁₄ et de l'EDTM-C₁₆ est reportée ci-dessous :

2,62 g d'EDTM (**VII**) sont dissous dans 100 ml de THF anhydre. Sous boîte à gants, on introduit 657 mg de NaH. Une fois l'hydruire dissous, on ajoute 6,4 ml de 1-bromotétradécane (ou 1-bromohexadécane), puis on porte à reflux 48 heures sous azote. Après retour à température ambiante, la suspension est versée dans 300 ml de CHCl₃. On lave deux fois avec 100 ml d'HCl à 5 %, puis deux fois avec KCl à 5 %. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis concentrée par évaporation rotative. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice, et on obtient 3,19 g d'une huile jaune qui cristallise à température ambiante sous la forme d'un solide beige avec un rendement de 58 %. On note toujours la présence d'un autre isomère, à hauteur de 5 %.

La synthèse de l'EDTS est légèrement différente (ref 02) :

2,24 g d'EDTM sont ajoutés à une suspension de 0,38 g de NaH dans 50 ml de toluène, sous atmosphère d'Argon. La solution est chauffée à reflux pendant 1 heure. On ajoute ensuite lentement une solution de 1,8 g de butane sulfone dissous dans 15 ml de toluène. Le mélange est à nouveau chauffé à reflux durant 2 heures. Après refroidissement, 200 ml d'acétone sont versés, sous forte agitation. Le mélange est alors filtré sur verre fritté (porosité 4), et le précipité recueilli est lavé à l'acétone sous atmosphère d'azote. Après séchage à 100°C sous vide, 3,7 g (11,2.10⁻³ moles) d'une poudre blanc-cassé sont recueillis, soit un rendement de 86 %.

I-3 Etude des monomères

I-3. 1 Absorption infrarouge

La figure V-2 présente une comparaison des spectres d'absorption infrarouge de ces monomères. Les spectres d'absorption infrarouge de l'EDTM-C₁₄ (figure V-2a) et de l'EDTM-C₁₆ (figure V-2b) sont très semblables. Ils indiquent la présence de la liaison C_α-H à

3107 cm^{-1} et on remarque un très grand nombre de bandes dans le domaine 700 – 1600 cm^{-1} essentiellement dues aux vibrations de la chaîne latérale alkyle.

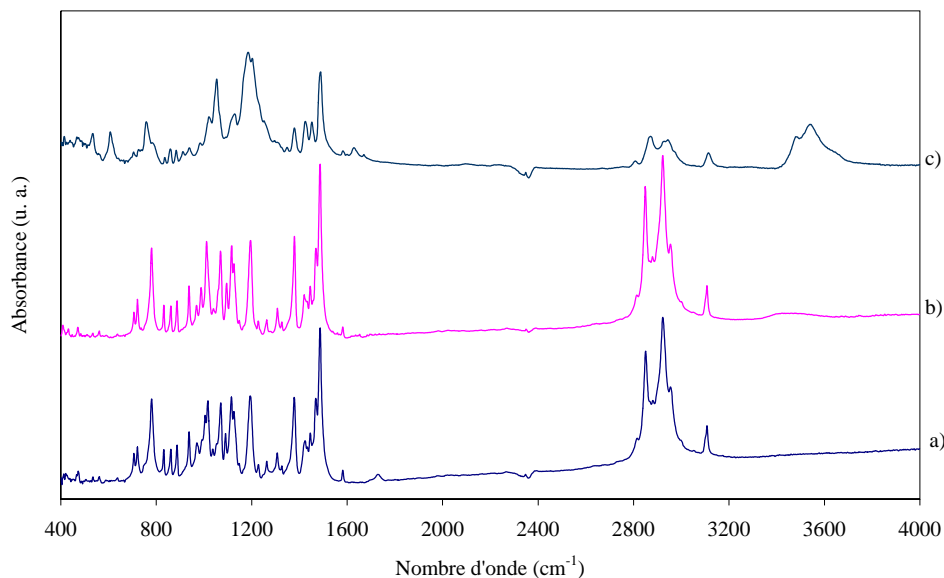


Figure V-2 : Spectres d'absorption infrarouge de a) l'EDTM-C₁₄, b) l'EDTM-C₁₆, c) l'EDTS.

Le monomère EDTS, rendu soluble dans l'eau grâce au groupement sulfonate, possède un spectre différent des autres (figure V-2c). On remarque notamment les bandes dues aux liaisons O–H, situées vers 3500-3600 cm^{-1} .

I-3. 2 Diffusion Raman

L'étude par diffusion Raman dans l'infrarouge (1064 nm) de l'EDTM-C₁₄ (figure V-3a) conduit à un spectre possédant une "ligne de base" très irrégulière. Toutefois, certains pics sortent bien, indiquant que ce produit est relativement pur. On remarque essentiellement le pic correspondant à la vibration de la liaison C $_{\alpha}$ –H à 3102 cm^{-1} , et les pics caractéristiques des groupements alkyles vers 2800-3000 cm^{-1} . D'autres pics apparaissent à 1296, 1380, 1421, 1439, 1455 (épaulement) et 1483 cm^{-1} . Quant à l'EDTM-C₁₆, le spectre de diffusion Raman est totalement masqué par la fluorescence. Le spectre de l'EDTS (figure V-3b) possède une ligne de base rectiligne. Le pic indiquant la vibration d'élongation de la liaison C $_{\alpha}$ –H est situé à 3110 cm^{-1} , celui de la liaison C=C étant situé à 1430 cm^{-1} .

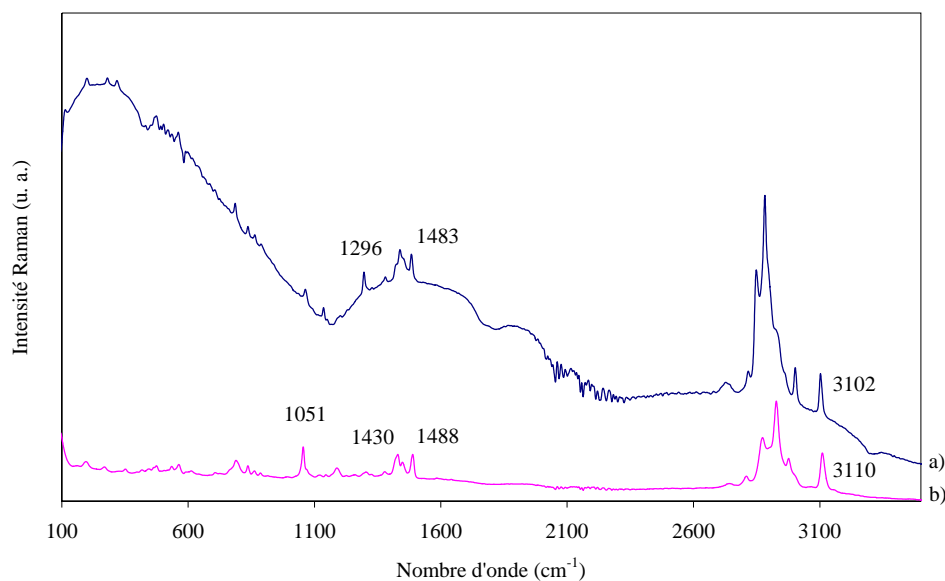


Figure V-3 : Spectres de diffusion Raman (1064 nm) a) de l'EDTM-C₁₄ et b) de l'EDTS.

Le tableau page suivante présente une comparaison des fréquences des bandes observées sur les différents monomères.

On voit donc que la présence ou non d'un oxygène dans la chaîne latérale, c'est-à-dire en fait la nature du substituant, n'a qu'un faible effet sur la position des bandes associées aux vibrations du motif EDT de ces monomères dérivés, aussi bien sur les spectres d'absorption infrarouge que de diffusion Raman. La comparaison de ces différents spectres permet également de déterminer quelles sont les bandes dues au groupement sulfonate, puisqu'elles sortent à des fréquences différentes.

Fréquences Raman ($\lambda=1064$ nm) observées, en cm^{-1}					
EDT	EDT-C ₁₄	EDTM-C ₁₄ () : IR	EDTM-C ₁₆ (seul ^t IR)	EDTS () : IR	Attribution
3110	3114	3107	3107	3110	Elongation C $_{\alpha}$ -H
2988	3000	3003	3001	3005	Elongation antisym. CH ₂
	2959	2955	2955		
2921	2932 (ép.)	2922	2922	2928	Elongation sym. CH ₂
2874	2882	2883	2881	2873	Elongation antisym. CH ₂
	2846	2849	2849	2873	
---	---	2817	2815	2809	
1487	1487	1484	1486	1488	Elongation antisym. C=C
1453	1446	1455 (1445)	1444	1449 (1452)	Déf. angulaire CH ₂
	1434	1439 (1433)	1432		
1424	---	1424	1419	1430 (1424)	Elongation sym. C=C
1366	1381	1380	1379	1378	Elongation C $_{\beta}$ -C $_{\beta}$
		1328	1326	1328	
1271	1296	1296 (1306)	1307	1305	Déf. CH ₂ hors plan
1248					
1186	1192				Déf. angulaire C $_{\alpha}$ -H
1137	1131	1136 (1126)	1125	1121 (1128)	Torsion CH ₂ hors plan
1100	1064	1064 (1070)	1069	1055	Déf. C-O-C

Dans le domaine des fréquences inférieures à 1000 cm^{-1} , nous avons également les bandes suivantes :

893	892	889	887	886 (883)	
860	857	862	861	862 (859)	Déf. C-C anneau
834	837	837 (831)	832	837	Déf. sym. cycle thiényle
766	776	786 (781)	780	790 (783)	Elongation C-S

II - SYNTHÈSE ET DOPAGE DES POLYMERES PEDTM-C₁₄ ET PEDTM-C₁₆

II-1 Synthèses électrochimiques des polymères

Pour synthétiser les polymères, nous avons réalisé une solution d'EDTM-C₁₄ à 10^{-3} M, en dissolvant 18,4 mg ($M=368$, soit $5 \cdot 10^{-5}$ moles) de monomère dans 50 ml d'ACN/TBABF₄ 0,1 M, et une solution d'EDTM-C₁₆ à 10^{-3} M en dissolvant 19,8 mg ($M=396$, $5 \cdot 10^{-5}$ moles) de monomère dans 50 ml d'ACN/TBABF₄ 0,1 M. Pour l'EDTS, insoluble dans l'acétonitrile, 16,5 mg ($M=330$, soit $5 \cdot 10^{-5}$ moles) ont été dissous soit dans 50 ml d'eau, soit dans un mélange dioxane/eau (rapport 9/1), avec 0,1 M TBABF₄. Comme déjà décrit dans la littérature (ref 02), aucune polymérisation dans l'eau n'a été observée.

Les études discutées dans les paragraphes suivants étant réalisées sur le PEDTM-C₁₆, nous présentons sur la figure V-4 les cyclovoltammogrammes obtenus lors de la synthèse anodique de ce polymère.

Le montage utilisé est le même que déjà décrit au chapitre 2. L'EDTM-C₁₆ polymérise à un potentiel de + 1 V vs. AgNO₃/Ag, de même que l'EDTM-C₁₄.

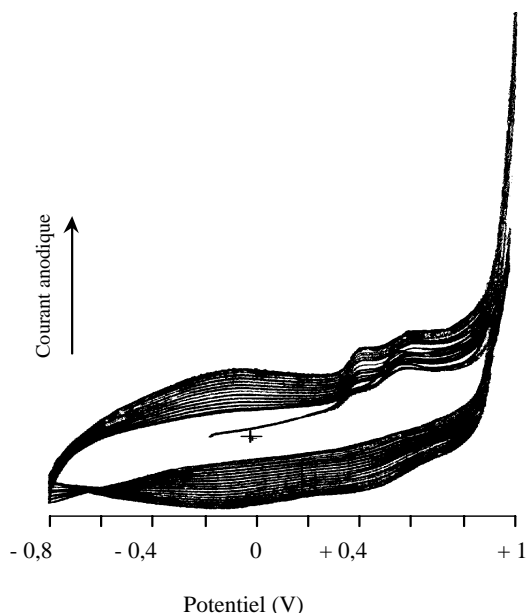


Figure V-4 : Cyclovoltammogrammes enregistrés lors de la synthèse du PEDTM-C₁₆ dans ACN/TBABF₄ 0,1 M/EDTM-C₁₆ 10^{-3} M. Vitesse de balayage 50 mV/s.

II-2 Dopage

II-2. 1 Voltammétrie cyclique

Sur la figure V-5 sont présentés les cyclovoltammogrammes obtenus lors du dopage électrochimique du PEDTM-C₁₆ dans ACN/TBABF₄ 0,1 M. Les bornes ont été – 0,8 et + 0,9 V. Le courant augmente assez rapidement jusqu'à environ – 0,2 V, puis ensuite assez lentement. Un décrochement très net montre un pic d'oxydation à + 0,45 V, puis un second est visible à + 0,68 V.

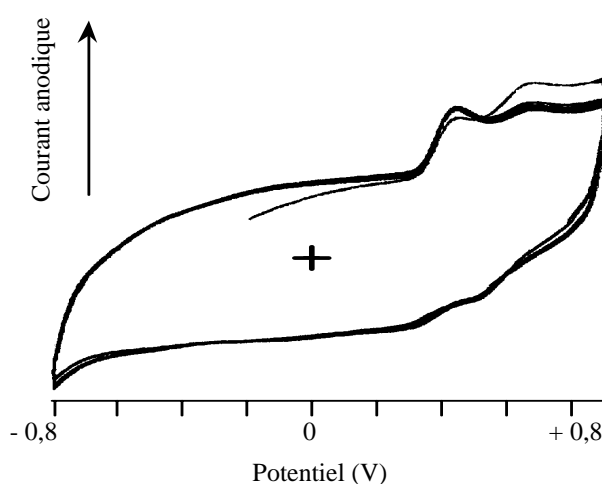


Figure V-5 : Cyclovoltammogrammes enregistrés lors du dopage du PEDTM-C₁₆ dans ACN/TBABF₄ 0,1 M. Vitesse de balayage 50 mV/s.

Pour le PEDTM-C₁₄, elle a été réalisée entre – 1 et + 1 V vs. AgNO₃/Ag, sur électrode de platine. On observe un pic d'oxydation très large centré sur – 0,2 V environ, un autre petit pic à + 0,42 V, puis un troisième à + 0,65 V. Il est à noter que le décrochement se produisant avant le second pic est beaucoup moins marqué que pour le PEDTM-C₁₆.

II-2. 2 Absorption optique

Les films ont été synthétisés pendant 60 s sur ITO, à un potentiel de + 1,1 V. Les résultats étant identiques, aux erreurs de précision et de marquage près (5 cm⁻¹), seuls ceux obtenus sur le PEDTM-C₁₆ seront présentés. La figure V-6 montre le dopage, suivi par absorption optique, du PEDTM-C₁₆.

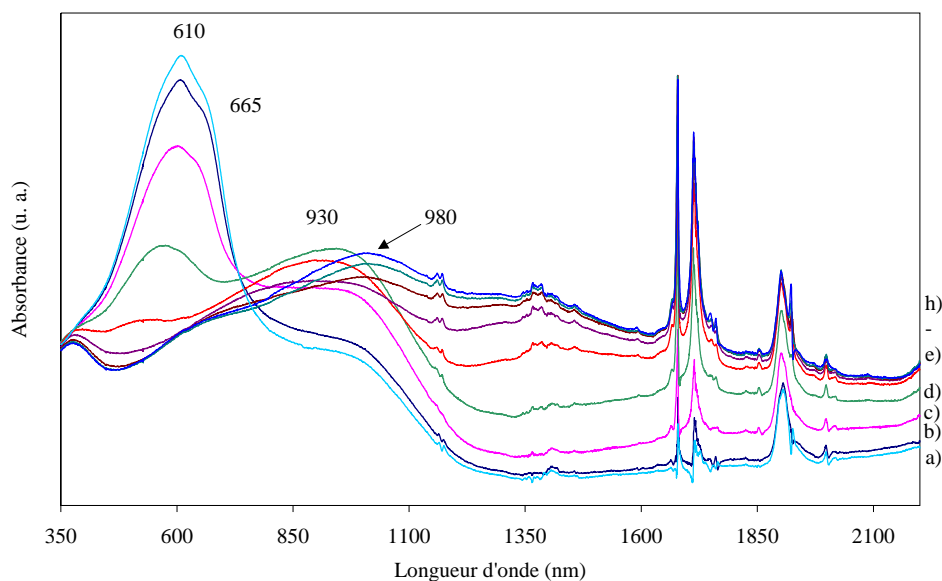


Figure V-6 : Spectres d'absorption optique *in situ* du PEDTM-C₁₆ électrochimique (sur ITO) obtenus dans ACN/TBABF₄ 0,1 M à : a) – 0,8 ; b) – 0,6 ; c) – 0,4 ; d) – 0,2 ; e) 0 ; f) + 0,2 ; g) + 0,4 ; h) + 0,6 ; i) + 0,8 V.

Le PEDTM-C₁₆ a été synthétisé sur ITO à un potentiel constant de + 1,1 V pendant trois minutes. On remarque un large pic d'absorption dans le visible pour l'état neutre (– 0,8 V), centré sur 610 nm (620 nm pour le PEDTM-C₁₄), avec un épaulement à 665 nm. Une bande dans l'infrarouge est également présente, située vers 930 nm. Au cours du dopage la bande optique diminue, et son sommet se décale vers les longueurs d'onde inférieures, 600 et 650 nm pour – 0,4 V. Pour des potentiels supérieurs, un seul pic très large est observé, puis il disparaît pour + 0,2 V.

La bande déjà présente à – 0,8 V à 930 nm s'intensifie, pour atteindre un maximum à – 0,2 V. Ensuite, son intensité diminue à nouveau. Pour + 0,2 V, une autre bande émerge vers 980 nm ; les deux sommets sont discernables. Pour des potentiels supérieurs, la seconde, très large, s'intensifie et voit son sommet décalé à 1000 nm, tandis que la première n'est plus visible. On peut remarquer que, lors du dopage, nous avons une queue d'absorption dans le rouge, ce qui devrait nous permettre de suivre l'apparition des bandes dues au dopage avec la longueur d'onde excitatrice à 676 nm, en diffusion Raman.

II-2. 3 Diffusion Raman

Comme pour l'absorption optique, les résultats étant identiques, nous ne montrerons dans ce paragraphe que les résultats obtenus sur le PEDTM-C₁₆.

II-2. 3. 1 Dans le rouge, à 676 nm

A l'état neutre, les principales bandes visibles sont situées à 1551, 1514, 1424 et 1377 cm⁻¹. Leur intensité décroît continuellement lors du dopage, sans qu'elles disparaissent totalement. A partir de - 0,5 V, trois bandes sont repérées à 626, 591, 559 cm⁻¹. Elles ne se décalent pas dans la suite du dopage. A ce même potentiel, d'autres bandes apparaissent également, à 1223, 1067 et 978 cm⁻¹. La première se décale progressivement jusqu'à 1259 cm⁻¹ (pour + 0,3 V), alors que les autres ne bougent pas. La dégradation, marquée par l'apparition de plusieurs maxima sur la large bande principale, est très visible pour + 0,5 V.

II-2. 3. 2 Dans l'infrarouge, à 1064 nm

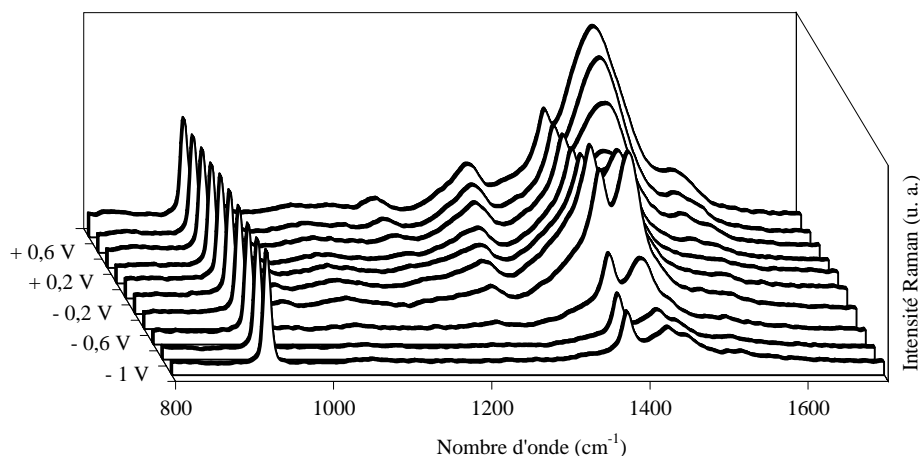


Figure V-7 : Spectres de diffusion Raman réalisés *in situ* à 1064 nm sur le PEDTM-C₁₆ dans ACN/TBABF₄ 0,1 M, entre - 1 V et + 0,8 V.

On voit bien sur la figure V-7 que :

- Le spectre du solvant est prépondérant lorsque le polymère est neutre. Les seules bandes visibles sont situées à 1521, 1503, 1452 et 1425 cm^{-1} . Dès $-0,7$ V, la bande principale augmente en intensité et se décale à 1414 cm^{-1} . Le signal le plus intense est collecté pour un potentiel de $-0,4$ V. A partir de $-0,2$ V, elle s'élargit et se décale jusqu'à 1437 cm^{-1} pour $+0,6$ V.
- La bande à 1452 cm^{-1} diminue en intensité, puis est absorbée par sa voisine pour $-0,4$ V.
- A partir de $-0,6$ V, on peut dire que la bande située à 1376 cm^{-1} appartient au polymère, et non plus au solvant. Son intensité relative à celle de la bande principale change au cours du dopage : au départ plus intense ($-0,6$ V), elle est ensuite dépassée, puis repasse en première position pour $-0,2$ V. Elle redevient moins intense que l'autre à $+0,3$ V, et reste très en retrait jusqu'à la fin.
- Au début de l'oxydation, la bande située à 1521 cm^{-1} disparaît au profit de deux bandes, pointées à 1503 et 1545 cm^{-1} (pour $-0,3$ V). A partir de $-0,1$ V, tout devient beaucoup moins net, et à $+0,2$ V deux bandes ressortent plus nettement, à 1528 et 1560 cm^{-1} . Elles se fondent ensuite dans le pied du massif, et seule une bande large vers 1536 cm^{-1} émerge, à $+0,8$ V.
- D'autres bandes apparaissent, induites par le dopage, à partir de $-0,7$ V. Elles sont situées à 1239 (large, qui s'étale jusqu'à 1150 cm^{-1} environ), 1057, 979, 599, et vers 447 cm^{-1} (gros massif). Elles sont de plus en plus visibles. A $-0,2$ V, une autre bande apparaît à 1167 cm^{-1} . La principale de ces bandes (1239 cm^{-1}) se décale à 1254 pour $+0,1$ V, et jusqu'à 1278 cm^{-1} pour $+0,8$ V.

Nous avons pu constater qu'une différence de 2 carbones dans la chaîne alkyle n'a aucune influence sur le comportement des polymères en diffusion Raman. Néanmoins, en absorption optique le sommet de la bande d'absorption présente dans le visible, attribuée à la transition $\pi-\pi^*$, est légèrement décalé (620 nm pour le PEDTM-C₁₄ et 610 nm pour le PEDTM-C₁₆).

Nous allons maintenant comparer les propriétés des polymères chimiques à celles des polymères électrochimiques.

III - POLYMERES CHIMIQUES

III-1 Synthèse des polymères

Les polymères synthétisés chimiquement à Cergy-Pontoise et étudiés ici sont le PEDTM-C₁₄, le PEDTM-C₁₆ et le PEDTS, PEDT avec une chaîne comportant un groupement sulfonate. Ils ont été synthétisés selon la procédure suivante :

Dans 100 ml de CHCl₃, on introduit la masse de FeCl₃ correspondant à la stœchiométrie désirée sous balayage d'azote. Le monomère EDTM-C_n en solution dans 25 ml de CHCl₃ est ajouté dans une ampoule isobare. Après 24 heures de réaction, le chloroforme est concentré et versé dans 600 ml de méthanol. Le polymère précipité est alors filtré puis lavé plusieurs fois avec 50 ml de méthanol. Après séchage sous vide dans un dessiccateur, le rendement varie entre 80 et 90 %.

Afin de le dédoper, on le place dans un mélange 400 ml CH₂Cl₂/400 ml NH₄OH 10 %. Après agitation vigoureuse durant 72 heures, le mélange est filtré puis décanté. La phase organique est alors lavée deux fois à l'eau distillée, séchée puis concentrée. On reprécipite le polymère dans 500 ml de méthanol, puis on le sèche sous vide en dessiccateur.

III-1. 1 Etude par diffusion Raman

Les polymères réalisés chimiquement sont très sensibles, et même dans l'infrarouge la puissance du laser doit rester faible (inférieure à 2 mW). Le tableau ci-dessous compare les fréquences expérimentales obtenues en diffusion Raman à 1064 nm sur les polymères neutres et dopés.

		Fréquences expérimentales (1064 nm)											
PEDTM-C ₁₄	Dopé	1516	1405	1377	1236	1082	978	600	442				
	Réduit	1520	1404	1376	1235	1066	981	593	448				
PEDTM-C ₁₆	Dopé	1518	1405	1376	1232	1086	981	578	448				
	Réduit	1529	1508	1404	1374	1237	1085	978	600	449	309		
PEDTS	Dopé	1527	1426	1376	1263	1173	1081	975	705	565	443	311	
	Réduit	1555	1528	1424	1376	1240	1166	1064	976	703	---	438	309

Certaines bandes sont décalées lors du dédopage, mais elles sont différentes selon les polymères.

III-1. 2 Etude par absorption infrarouge

Sur la figure V-8 sont présentés les spectres d'absorption infrarouge du PEDTM-C₁₄ et du PEDTM-C₁₆ reçus de Cergy-Pontoise, avant et après dédopage durant une nuit par NH₄OH 2 M. On remarque immédiatement que ce traitement n'affecte pas du tout le PEDTM-C₁₄, alors que les spectres obtenus sur le PEDTM-C₁₆ sont très différents. La bosse large observée après 3000 cm⁻¹ est probablement due à la présence d'eau adsorbée sur le produit.

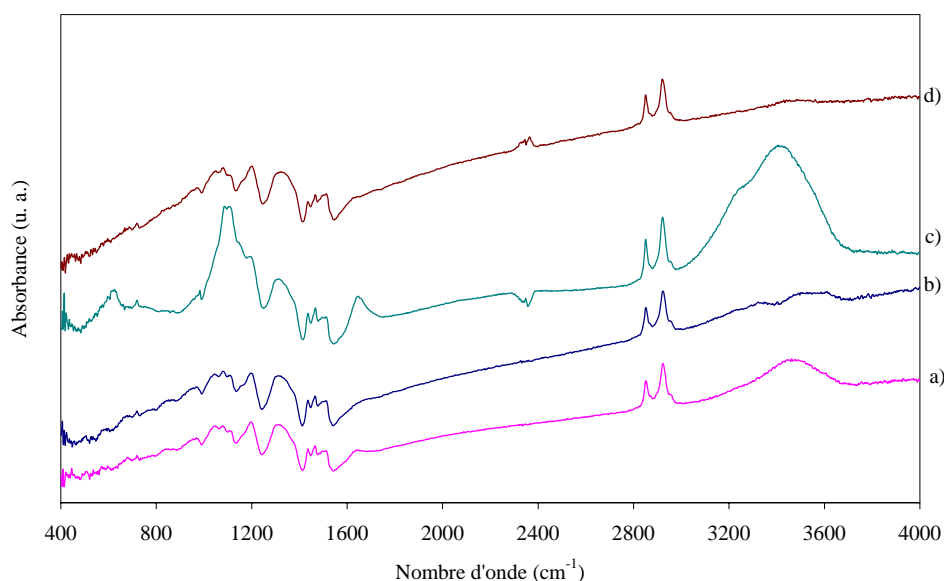


Figure V-8 : Spectres d'absorption infrarouge du a) PEDTM-C₁₄ dopé, b) PEDTM-C₁₄ réduit, c) PEDTM-C₁₆ dopé, d) PEDTM-C₁₆ réduit.

III-1. 3 Etude par absorption optique

Les polymères ont été dissous dans quelques gouttes de THF distillé, et une de ces gouttes a été versée dans 5 ml de THF distillé, dans une cuve de quartz d'un centimètre de côté.

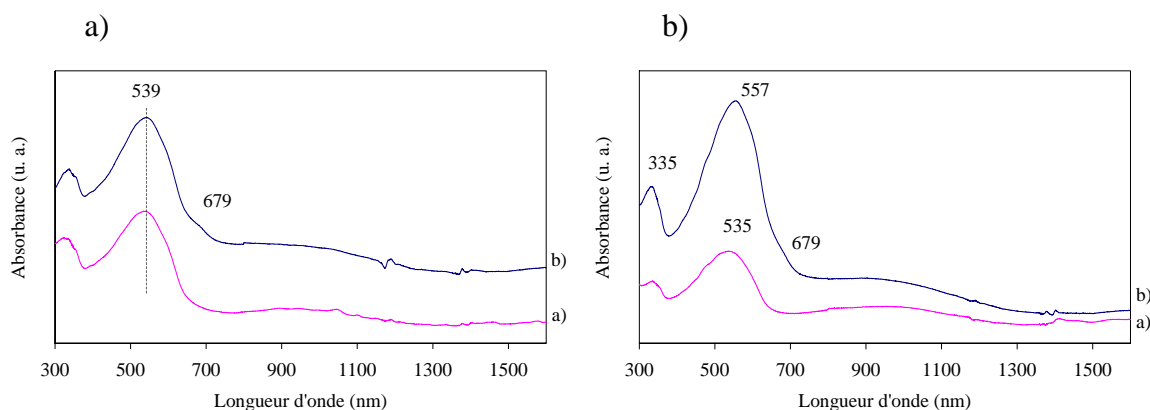


Figure V-9a : Spectres d'absorption optique du PEDTM-C₁₄ a) réduit et b) dopé.

Figure V-9b : Spectres d'absorption optique du PEDTM-C₁₆ a) réduit et b) dopé.

Le PEDTM-C₁₄ dopé reçu de Cergy-Pontoise (figure V-9a) montre une large bande d'absorption centrée sur 539 nm, avec un épaulement à 679 nm. Une bande centrée vers 970 nm est également présente. Après réduction toute une nuit par NH₄OH 2 M, sous forte agitation, l'épaulement a disparu, par contre la bande vers 970 nm est toujours là. La différence d'absorbance est très certainement due à une dilution légèrement plus grande du polymère.

Le PEDTM-C₁₆ dopé (figure V-9b) présente une large bande dans le visible avec un maximum à 557 nm ; un épaulement est visible à 679 nm, ainsi qu'une bande dans le proche IR, localisée vers 950 nm. Le polymère réduit une nuit possède une bande d'absorption dans le visible centrée sur 537 nm, ainsi qu'une bande centrée sur 980 nm.

L'absorption optique de ces deux polymères montre des spectres identiques à l'état "réduit". Nous pouvons dire que le PEDTM-C₁₄ était déjà moins oxydé que le PEDTM-C₁₆ lorsque nous les avons reçus. Tout en sachant qu'ils ne sont pas entièrement dédopés, nous avons étudié l'évolution de leurs propriétés optiques lors du dopage.

III-2 Etudes in situ

III-2. 1 Procédure de dépôt

Le PEDTS réduit a été dissous dans quelques millilitres d'eau, puis deux de ces gouttes ont été déposées sur du platine ou de l'ITO, et nous avons attendu que l'eau s'évapore.

Les polymères en C₁₄ et C₁₆ ont été dissous dans quelques millilitres de CHCl₃, et 2 gouttes ont été déposées sur du platine ou de l'ITO.

III-2. 2 Dopages

III-2. 2. 1 Absorption optique

Le montage utilisé est toujours le même, ainsi que l'électrolyte. Quelques grains de polymère ont été dissous dans quelques gouttes de CHCl₃, et pour chaque expérience deux gouttes de chloroforme ont été déposée sur ITO. Après quelques cycles de dopage, les expériences *in situ* ont été enregistrées. Les trois polymères ont un comportement identique, nous ne présenterons donc que les spectres obtenus sur le PEDTM-C₁₆ (figure V-10).

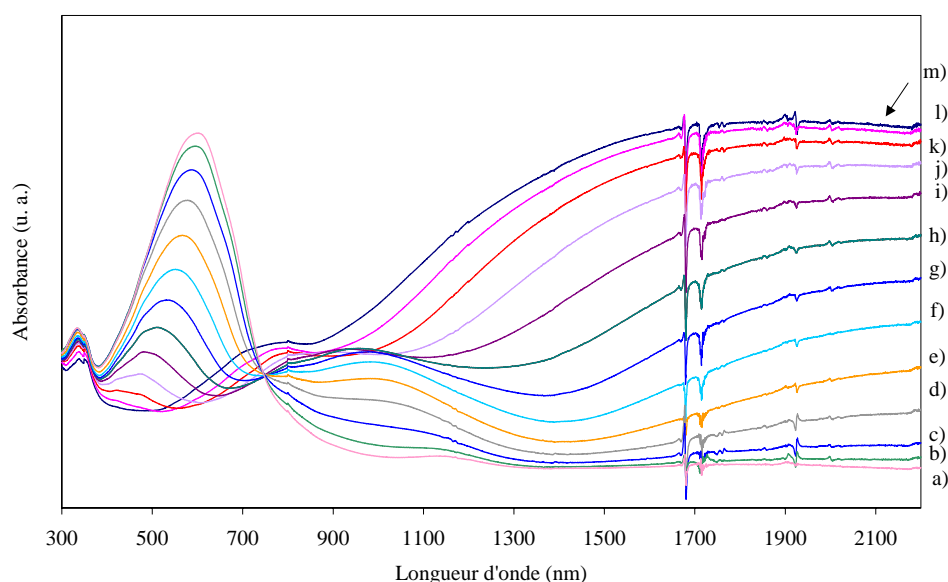


Figure V-10 : Absorption optique *in situ* du PEDTM-C₁₆ chimique déposé sur ITO, dans ACN/TBABF₄ 0,1 M, à : a) – 0,9 ; b) – 0,8 ; c) – 0,7 ; d) – 0,6 ; e) – 0,5 ; f) – 0,4 ; g) – 0,3 ; h) – 0,2 ; i) – 0,1 ; j) 0 ; k) + 0,1 ; l) + 0,2 ; m) + 0,3 V.

Les spectres présentent dans l'état neutre une large bande d'absorption dans le visible, centrée sur 600 nm (580 nm pour le PEDTM-C₁₄, 500 nm pour le PEDTS). Au cours du dopage, celle-ci diminue et son sommet se décale jusqu'à environ 480 nm, ceci pour les trois polymères, avant de ne plus être visible.

A partir de $-0,6$ V, deux bandes centrées autour de 1000 et 2000 nm (900 et 1700 nm pour le PEDTM-C₁₄) apparaissent. La première décroît à 0 V ; la seconde augmente en "intensité" et se décale jusqu'à 1700 nm (pour le PEDTM-C₁₄, celle-ci se situe vers 1000-1100 nm). L'évolution des bandes est plus nette pour le PEDTM-C₁₆. On peut noter la présence d'un point isobestique aux alentours de 750 nm, qui indique une interconversion entre les espèces neutres et dopées du polymère tout au long du dopage. Il n'est plus respecté après $+0,1$ V, ce qui pourrait indiquer le début de la dégradation du polymère.

III-2. 2. 2 Diffusion Raman

De la même manière, les trois polymères se comportant de façon identique, nous ne présenterons que les résultats obtenus sur le PEDTM-C₁₆.

• Dans le vert (514 nm)

On observe pour le polymère neutre des bandes situées à 1564, 1512, 1435 et 1379 cm^{-1} . Une large bande peu intense peut également être décelée vers 1239 cm^{-1} . Au cours du dopage, le signal disparaît, et aucune nouvelle bande n'apparaît, ce qui est bien en accord avec l'effet de résonance attendu d'après l'absorption optique.

• Dans le rouge (676 nm)

Les spectres obtenus sont présentés figure V-11. Pour $-0,8$ V les principales bandes visibles sont situées à 1550, 1517, 1424, 1382, 1263, 1228, 985 et 956 cm^{-1} . Au cours du dopage le signal diminue, et l'élargissement de la bande principale est visible dès $-0,4$ V, sans décalage. Celui-ci se produit à 0 V : elle est pointée à 1432 cm^{-1} , puis à 1440 cm^{-1} pour $+0,2$ V. Il est difficile de dire si le sommet se décale, ou si une nouvelle bande centrée sur 1440 cm^{-1} pousse au détriment de la première.

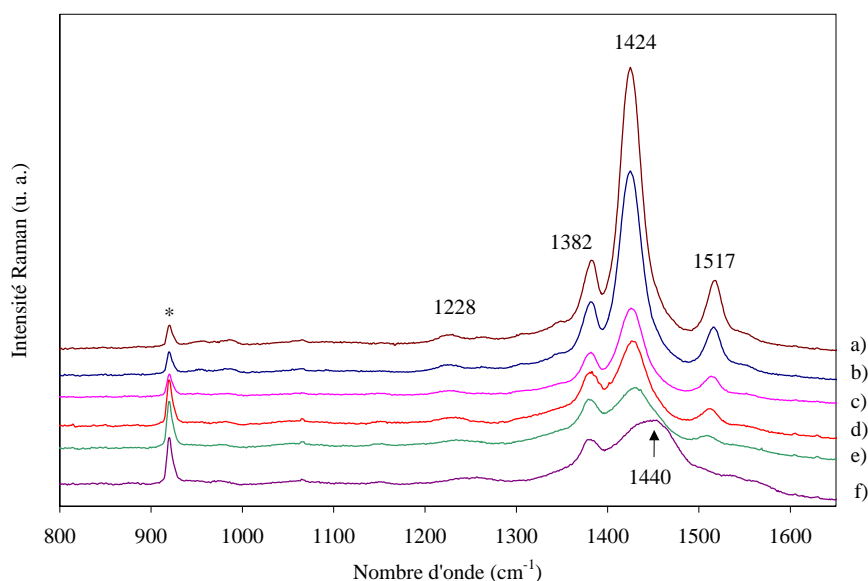


Figure V-11 : Spectres de diffusion Raman *in situ* à 676 nm du PEDTM-C₁₆ chimique, réalisés dans ACN/TBABF₄ 0,1 M à :a) – 0,8 ; b) – 0,6 ; c) – 0,4 ; d) – 0,2 ; e) 0 ; f) + 0,2 V (* solvant).

La bande d'élongation antisymétrique de la liaison C=C semble évoluer par paliers : elle ne bouge pas jusqu'à - 0,6 V, où elle est pointée à 1512 cm⁻¹. A 0 V elle se situe à 1508 cm⁻¹ ; par la suite elle devient un épaulement de la bande principale, à cause de l'élargissement de cette dernière. Deux nouvelles bandes sont alors visibles à ce potentiel, à 1566 et 1536 cm⁻¹.

A partir de - 0,4 V, seule la bande à 1226 cm⁻¹ reste visible, elle va toujours en s'élargissant, et semble donc se décaler, jusqu'à 1255 cm⁻¹. A ce même potentiel, une nouvelle bande pousse à 1148 cm⁻¹, qui restera constante jusqu'à la fin, ainsi qu'une à 1060 cm⁻¹, qui s'élargit au fur et à mesure du dopage.

- Dans l'infrarouge (1064 nm)

Les spectres sont présentés figure V-12. A - 0,7 V, la bande pointée à 1375 cm⁻¹ est plus intense que celle à 1407 cm⁻¹. Elle le restera tout le long du dopage. D'autres bandes sont visibles, notamment à 1562, 1529, 1504, 1448, 1407 et 1234 cm⁻¹. L'intensité des bandes pointées à 1375 et 1407 cm⁻¹ augmente jusqu'à - 0,5 V, où elle est maximale, puis diminue à nouveau. La bande principale s'élargit ensuite, recouvre celle à 1448 cm⁻¹ pour 0 V, et son sommet apparent est situé à 1424 cm⁻¹ pour + 0,3 V.

La bande à 1234 cm^{-1} est pointée à 1241 cm^{-1} à partir de $-0,2\text{ V}$. Une autre bande à 1254 cm^{-1} apparaît vers 0 V , et un seul massif large est observé pour $+0,3\text{ V}$, avec un sommet apparent à 1262 cm^{-1} . Jusqu'à $+0,8\text{ V}$, cette bande à 1262 cm^{-1} grandit de plus en plus aux dépens de sa voisine à 1240 cm^{-1} , et elle se décale progressivement pour être finalement pointée à 1278 cm^{-1} . A $+0,3\text{ V}$, deux bandes à 1523 et 1560 cm^{-1} sont également visibles.

Quelques différences apparaissent pour le PEDTS : à l'état "neutre", la bande principale est pointée à 1418 cm^{-1} . Elle s'élargit continûment et se décale jusqu'à 1432 cm^{-1} pour $+0,8\text{ V}$. A $+0,5\text{ V}$, les deux bandes à 1523 et 1560 cm^{-1} sont toujours visibles, même si la seconde diminue pour ne devenir qu'un épaulement. Pour $+0,8\text{ V}$, une seule large bande pointée à 1539 cm^{-1} est observée.

Selon les cyclovoltammogrammes, après $+0,4\text{ V}$ le PEDTS devrait être dégradé, ce qui n'est pas du tout visible sur les spectres (le pic principal ne comporte pas plusieurs maxima visibles), contrairement au PEDT par exemple.

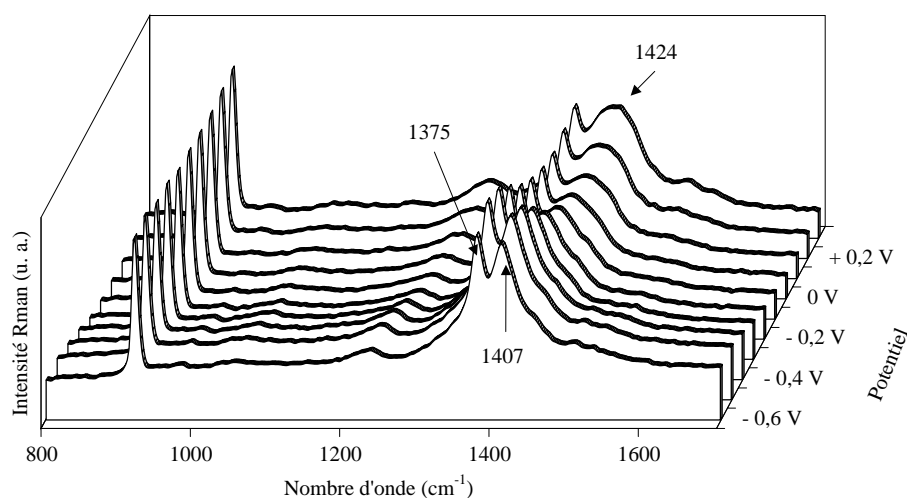


Figure V-12 : Spectres de diffusion Raman *in situ* à 1064 nm du PEDTM-C₁₆ chimique, dans ACN/TBABF₄ $0,1\text{ M}$, réalisés entre $-0,6$ et $+0,3\text{ V}$.

CONCLUSION

L'ajout d'un oxygène dans la chaîne latérale ne modifie pas les propriétés de diffusion Raman des polymères dérivés, de même la longueur de cette chaîne n'a aucune influence. Par contre, en absorption optique, le couplage vibronique observé pour le PEDT-C₁₄ neutre n'est plus visible, et la longueur de la chaîne semble influencer la position du sommet de cette bande d'absorption.

Comme dans le chapitre précédent, les polymères synthétisés chimiquement ont le même comportement que leurs homologues électrochimiques, mais ils sont dégradés à des potentiels inférieurs (+ 0,3 V au lieu de + 1 V).

Enfin, l'ajout d'un groupement sulfonate rendant ce polymère soluble dans l'eau ne modifie aucunement son comportement en diffusion Raman *in situ*.

BIBLIOGRAPHIE

01 P. Schottland, thèse de Doctorat de l'Université de Cergy-Pontoise, **1998**

02 O. Stéphan, P. Schottland, P.-Y. Le Gall, C. Chevrot, C. Mariet, M. Carrier, *Journal of electroanalytical chemistry* 443, **1998**, 217-226

CHAPITRE 6

Chapitre 6

SYNTHESE DE NANOFILS DE PEDT

INTRODUCTION

Nous avons étudié dans les chapitres précédents des polymères conducteurs sous la forme de films ou de poudres, c'est-à-dire des matériaux relativement "massifs". Mais nous avons également voulu étudier l'influence de la taille sur ces polymères en confinant latéralement la synthèse à de plus petites dimensions. Cette démarche s'inscrit dans la tendance actuelle pour les nanomatériaux, dont les champs d'applications concernent la chimie, la physique, l'électronique, l'optique, les sciences biomédicales... (ref 01)

Ces nouvelles nanostructures sont fascinantes pour diverses raisons, notamment :

- la restriction des conformations accessibles, la dynamique de croissance et de nouvelles possibilités de synthèse dues au confinement du milieu,
- des propriétés physiques originales liées au confinement lorsque l'une, au moins, des dimensions du système est inférieure à une longueur physique caractéristique.

Ainsi, à l'Université Catholique de Louvain (UCL), en Belgique, l'équipe de Sophie Demoustier-Champagne (Département des Hauts Polymères) et celle de Luc Piraux (Laboratoire de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux) fabriquent et étudient le comportement de nanotubes de polypyrrole (PPy) et de polyaniline (PANi), électrochimiquement et chimiquement, ainsi que de nanofils de métaux (ref 02-06). Ils ont également synthétisé des nanocomposites métal-polymère (ref 05). Dans le cas du PPy et de la PANi, la conductivité mesurée est supérieure à celle du produit "massif" sans que l'origine de cet effet ne soit clairement attribuée. L'hypothèse avancée est un meilleur arrangement des chaînes du polymère induit par la synthèse confinée.

Les méthodes développées pour fabriquer de tels nanomatériaux vont des techniques d'élaboration physique combinées à la lithographie jusqu'aux méthodes chimiques. Une technique développée depuis une dizaine d'années est la méthode "template", qui consiste à synthétiser ces matériaux chimiquement ou électrochimiquement à travers les pores d'une membrane poreuse (ref 07). Cette méthode représente une alternative intéressante et est peu

coûteuse. C'est celle que nous avons utilisée, elle sera détaillée dans le paragraphe II de ce chapitre.

De plus, en vue d'une production industrielle, il est très important de réduire les coûts de production et les problèmes liés à la pollution de l'environnement. C'est pourquoi la tendance actuelle de toute fabrication est à l'élimination des solvants organiques au profit du milieu aqueux (par exemple, l'industrie des peintures et vernis).

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord la caractérisation du polymère synthétisé en milieu aqueux sous forme de films, et comparons les résultats avec ceux obtenus en milieu organique lors de cette thèse. La synthèse de nanofils dans les membranes poreuses ainsi que leur caractérisation sont décrites dans la deuxième partie.

I - SYNTHÈSE ET DOPAGE DE FILMS EN MILIEU AQUEUX

Afin de déterminer au mieux les paramètres de synthèse de nos nanofils, il est tout d'abord nécessaire de connaître le comportement électrochimique du PEDT dans l'eau. Or, très peu de publications à ce sujet ont été publiées, essentiellement par l'équipe dirigée par le professeur Lacaze, à l'Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes à Paris. Nous avons donc réalisé l'étude de ce polymère en milieu aqueux avant de poursuivre avec des membranes. Nous avons utilisé le même électrolyte, afin de retrouver les courbes de voltammétrie cycliques déjà observées (ref 08, 09), et nous avons complété ces résultats par une étude en diffusion Raman *in situ*, qui permet de suivre l'évolution de la densité électronique le long de la chaîne polymère lors du dopage en milieu aqueux.

I-1 Réalisation des solutions

En milieu aqueux, plusieurs problèmes se posent :

- L'EDT y est faiblement soluble
- Le potentiel d'oxydation du monomère est supérieur à celui de l'eau
- Il y a une forte réactivité entre le radical cation thiényl et l'eau

L'équipe dirigée par le professeur Lacaze a mis au point un électrolyte contenant un surfactant qui améliore la solubilité du monomère dans l'eau, et diminue son potentiel d'oxydation (ref 10). Nous avons utilisé cet électrolyte, qui consiste en une solution aqueuse

contenant 0,07 M de dodécylsulfate de sodium (SDS), 0,1 M de LiClO_4 , et 0,05 M de monomère EDT (ref 11). 100 ml de cette solution ont été préparés à partir de 2,02 g de SDS (solide), 1,06 g de LiClO_4 (solide) et 0,71 g de monomère (liquide). Le pH de cette solution est égal à 7,7.

Pour toutes les synthèses de films, des plaques de platine ont été utilisées comme électrode de travail et contre-électrode, une électrode au calomel munie d'une allonge emplie de $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ 0,1 M servant d'électrode de référence. Nous avons utilisé pour toutes les expériences de ce chapitre un multi-potentiomètre électronique VMP de chez Biologic contrôlé par un ordinateur, permettant notamment d'effectuer 16 expériences en parallèle. Les mesures de courant et de potentiel sont transmises à l'ordinateur par l'intermédiaire de deux convertisseurs analogique numérique de 16 bits, qui permettent à l'utilisateur d'acquérir les valeurs réelles de courants et aussi de bruit.

I-2 Synthèse électrochimique

• *Par cyclages*

Les cyclovoltammogrammes ont été enregistrés entre -1 et $+1$ V et sont présentés sur la figure VI-1 :

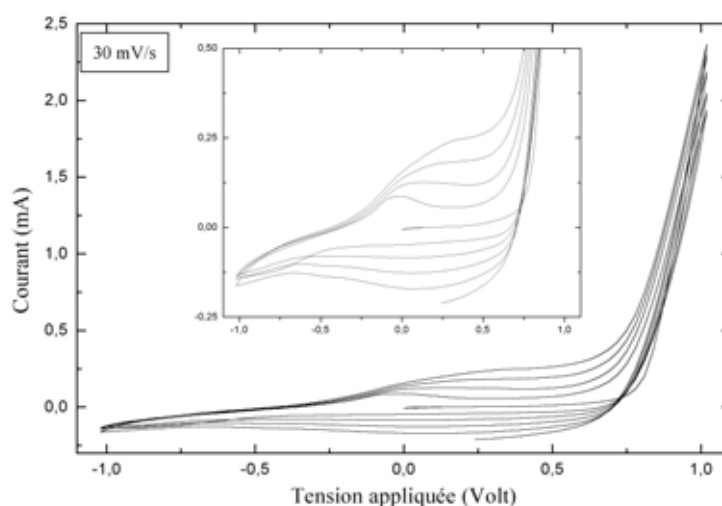


Figure VI-1 : Cyclovoltammogrammes enregistrés lors de l'électrosynthèse d'un film de PEDT "aqueux" dans $\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$ 0,07 M/ LiClO_4 0,1 M/EDT 0,05 M. Vitesse de balayage 30 mV/s (*Insert* : agrandissement vertical des cyclovoltammogrammes).

Le potentiel de polymérisation est assez difficile à évaluer avec précision, car l'augmentation de l'intensité du courant est moins abrupte que pour les autres synthèses déjà réalisées en milieu organique (chapitre 2). Néanmoins, il se situe entre + 0,7 et + 0,8 V. Nous retrouvons les mêmes cyclovoltammogrammes que ceux obtenus par Lacaze (obtenus à une vitesse de balayage de 100 mV/s, ref 08), qui situe le potentiel de polymérisation à + 0,76 V. Notons que le pic d'oxydation de ce polymère se décale et s'élargit au fur et à mesure de la synthèse, et semble s'étaler de – 0,3 à + 0,4 V. Quant au pic de réduction, il évolue peu ou pas dans l'eau avec un minimum à + 0,1 V, contrairement au milieu organique.

Nous avons également vérifié l'homogénéité des films obtenus (de l'ordre de 200 nm d'épaisseur), en réalisant des spectres de diffusion Raman (1064 nm) à différents endroits sur les électrodes. Les spectres obtenus sont identiques, indiquant une homogénéité de structure sur la surface recouverte de l'électrode. Ces spectres seront étudiés en détail dans un prochain paragraphe.

• *E constant*

Lors de la synthèse de films à potentiel constant, nous avons enregistré l'intensité du courant en fonction du temps $I(t)$ (Chronoampérogrammes). Afin d'étudier l'influence du potentiel de polymérisation, les films ont été synthétisés à + 0,8 V puis à + 0,9 V. Ces potentiels ont été choisis d'après l'étude précédente. Les chronoampérogrammes enregistrés sont présentés figures VI-2a et VI-2b.

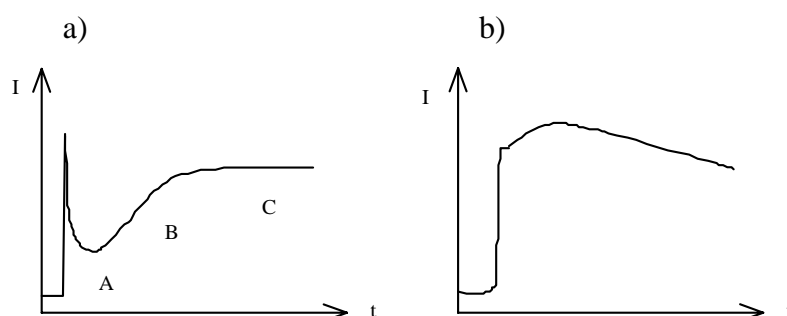


Figure VI-2 : Chronoampérogrammes enregistrés lors de la synthèse de PEDT à :
a) + 0,8 V et b) + 0,9 V.

Sur la figure VI-2a, on observe 3 zones qui sont attribuées à

- la nucléation pour la zone A
- la croissance du polymère pour la zone B
- la diffusion des espèces électroactives pour la zone C (dopage) (ref 09)

Sur le graphe VI-2b, seule l'augmentation brutale du courant correspondant à la nucléation est visible. La relaxation de cette partie A n'existe plus, car elle est compensée par un apport important de contre-ions, imposé par le potentiel positif plus élevé.

Lors d'une synthèse à potentiel constant, les chronoampérogrammes permettent d'avoir une idée de la vitesse à laquelle le polymère se forme, et de l'épaisseur de polymère. Ils nous sont donc très utiles pour contrôler la croissance du polymère dans les pores.

I-3 Dopage des films

Nous avons étudié le dopage électrochimique en milieu aqueux de nos films, synthétisés également en milieu aqueux, par diffusion Raman et absorption optique. Nous avons ensuite comparé les résultats avec ceux obtenus sur un film synthétisé et dopé en milieu organique.

I-3. 1 Etude du cyclovoltammogramme

Les cyclovoltammogrammes réalisés entre $-0,8\text{ V}$ et $+0,8\text{ V}$, lors du dopage en milieu aqueux (contre-ions ClO_4^- et DS^-), sont présentés figure VI-3.

En oxydation, un premier sommet est visible vers $-0,7\text{ V}$, suivi d'un léger plateau, puis on devine une bosse d'oxydation très large vers $+0,1\text{ V}$; le voltammogramme reste ensuite plat jusqu'au pic de sur-oxydation ($+0,8\text{ V}$). En réduction, un pic apparaît à $-0,35\text{ V}$.

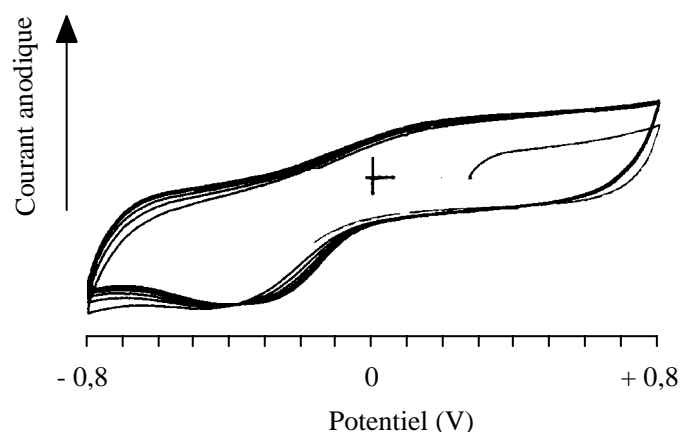


Figure VI-3 : Cyclovoltammogrammes enregistrés lors du dopage du PEDT dans H₂O/SDS 0,07 M/LiClO₄ 0,1 M. Vitesse de balayage : 30 mV/s.

Nos voltammogrammes sont très différents de ceux obtenus par Akoudad et Roncali (ref 12), essentiellement dans la partie réduction. Ceux-ci ont été réalisés entre $-0,6$ et $+1$ V dans H₂O/0,1 M LiClO₄. Ils observent deux larges pics d'oxydation vers $-0,5$ et $+0,2$ V, mais surtout ils voient un très large pic de réduction, avec un minimum aux alentours de 0 V. Cette différence peut être due à la présence du surfactant : il ne semble pas jouer de rôle électrochimique majeur lors de la synthèse, puisque les cyclovoltammogrammes de synthèse avec (Lacaze et ce travail) ou sans SDS (Akoudad) sont très similaires, alors que les cyclovoltammogrammes de dopages sont différents selon sa présence ou non.

La compétition entre les ions perchlorates et DS⁻, ou l'expulsion des premiers empêchée par les derniers, moins faciles à extraire de par leur taille, pourrait expliquer cet écart dans les potentiels des pics de réduction.

I-3. 2 Etude en absorption UV-Vis-PIR

Les mesures d'absorption optique ont été réalisées entre $-0,8$ V et $+0,8$ V, sur un film synthétisé pendant 1 minute à $+0,8$ V sur ITO. Elles sont présentées figure VI-4.

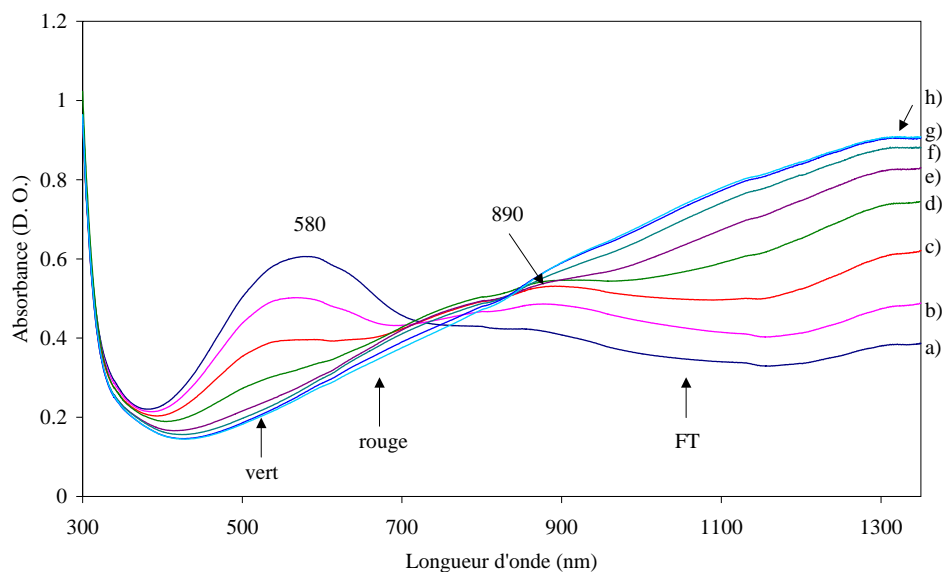


Figure VI-4 : Spectres d'absorption optique *in situ* réalisés sur un film de PEDT aqueux dans $\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$ 0,07 M/ LiClO_4 0,1 M, pour : a) $-0,6$; b) $-0,4$; c) $-0,2$; d) 0 ; e) $+0,2$; f) $+0,4$; g) $+0,6$; h) $+0,8$ V.

La large bande d'absorption dans le visible présente à l'état neutre (spectre (a)) à 580 nm (gap optique entre 400 nm et 720 nm, soit environ 1,38 eV) diminue graduellement lors du dopage, jusqu'à disparaître. Une faible bande d'absorption est visible à 890 nm pour $-0,6$ V. Elle grandit jusqu'à 0 V, alors qu'une seconde bande apparaît à $-0,2$ V vers 1400 nm. La première diminue ensuite légèrement, avant d'être masquée par sa voisine qui ne cesse d'augmenter en s'élargissant. A l'état hautement dopé, la large bande d'absorption trouve son maximum vers 1350 nm, et la queue d'absorption dans le rouge est visible. On peut noter que pour le rouge (676 nm) et surtout pour le vert (514 nm), le polymère absorbe de moins en moins tout au long du dopage. Pour 1064 nm (longueur d'onde du Raman FT), l'absorbance augmente tout au long du dopage. L'intensité du signal Raman observé au cours du dopage, grâce à l'effet de résonance, doit chuter dans le visible, et augmenter dans l'infrarouge.

1-3. 3 Etude par diffusion Raman

- Dans le vert ($\lambda=514,5$ nm)

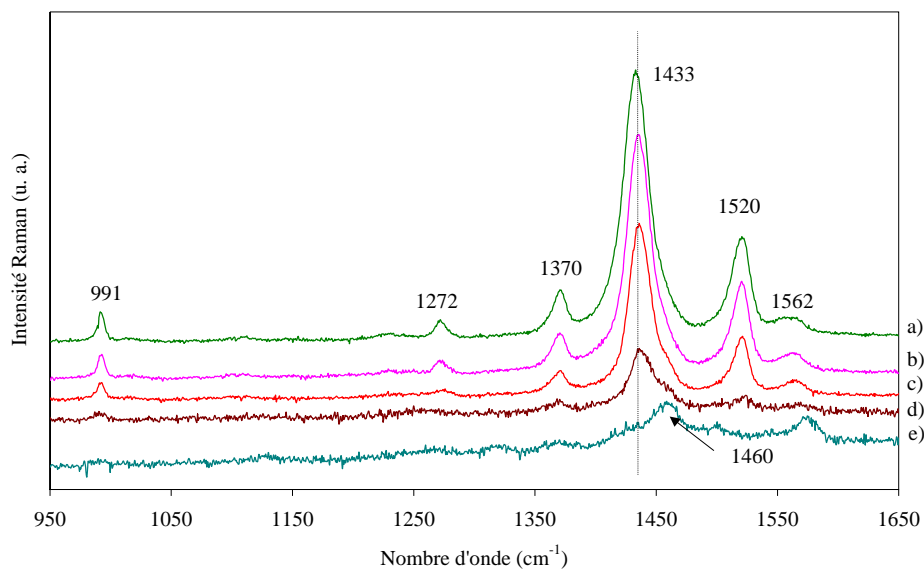


Figure VI-5 : Spectres de diffusion Raman à 514 nm réalisés *in situ* dans H₂O/SDS 0,07 M/LiClO₄ 0,1 M pour : a) – 0,7 ; b) – 0,3 ; c) + 0,1 ; d) + 0,5 ; e) + 0,9 V.

A l'état neutre, les bandes principales sont pointées à 1562, 1520, 1433, 1370, 1272 et 991 cm⁻¹. Comme le montre la figure VI-5, l'intensité des pics reste quasiment constante jusqu'à – 0,3 V. Elle ne commence à diminuer sensiblement qu'à partir de + 0,1 V. On observe aussi la décroissance du signal et l'élargissement des pics au fur et à mesure du dopage. Le pic principal, relié à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C_α=C_β, s'est déplacé de 1433 cm⁻¹ vers 1460 cm⁻¹. Enfin, le pic à 1520 cm⁻¹ (élongation antisymétrique) voit son intensité diminuer, contrairement à celui à 1562 cm⁻¹. On peut dire qu'à + 0,9 V le polymère se dégrade, ce qui est visible sur le spectre grâce au large massif observé. Les pics supplémentaires sont dûs aux segments suroxydés.

- Dans le rouge ($\lambda=676,4$ nm)

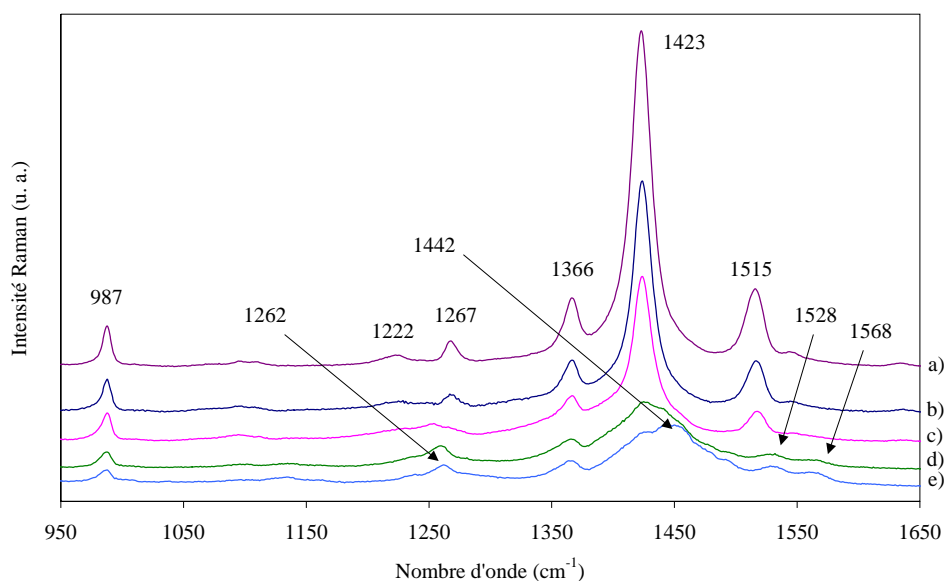


Figure VI-6 : Spectres de diffusion Raman *in situ* obtenus à 676 nm sur un film de PEDT synthétisé en milieu aqueux, réalisés dans $\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$ 0,07 M/ LiClO_4 0,1 M, pour :
a) $-0,7$; b) $-0,3$; c) $+0,1$; d) $+0,5$; e) $+0,7$ V.

Le pic principal est pointé à l'état neutre à 1423 cm^{-1} (figure VI-6). Les autres pics importants sont situés à 1515 , 1366 (élongation $\text{C}_\beta\text{--C}_\beta$), 1267 , 1222 (élongation $\text{C}_\alpha\text{--C}_\alpha'$ intercycle) et 987 cm^{-1} . On remarque que la diminution du signal est en corrélation avec l'absorption optique.

Durant le dopage, le pic principal s'élargit, ce qui est visible dès $+0,1$ V. A ce même potentiel apparaît un épaulement à 1442 cm^{-1} , qui devient le pic le plus important. Un pic apparaît à 1253 cm^{-1} à partir de $E = +0,1$ V, puis se décale jusqu'à 1262 cm^{-1} . On observe aussi la disparition de la bande à 1515 cm^{-1} au profit de deux bandes situées à 1528 et 1568 cm^{-1} .

Le changement dans la région de 1200 cm^{-1} correspond à une modification de la liaison intercycles. Le décalage vers des nombres d'onde inférieurs semble indiquer, avec le décalage en sens contraire observé pour la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$, un renforcement de la seconde et une diminution de la première au cours du dopage.

Les principales différences avec les films synthétisés et dopés en milieu organique sont les suivantes pour cette longueur d'onde :

- Le signal est moins intense pour les films préparés en milieu organique.
 - Les spectres obtenus semblent moins complexes en milieu aqueux.
 - Il semble que l'oxydation se produise à des potentiels plus faibles dans le milieu organique.
- Dans l'infrarouge ($\lambda=1064$ nm)

Les spectres de diffusion Raman *in situ* sont présentés figure VI-7.

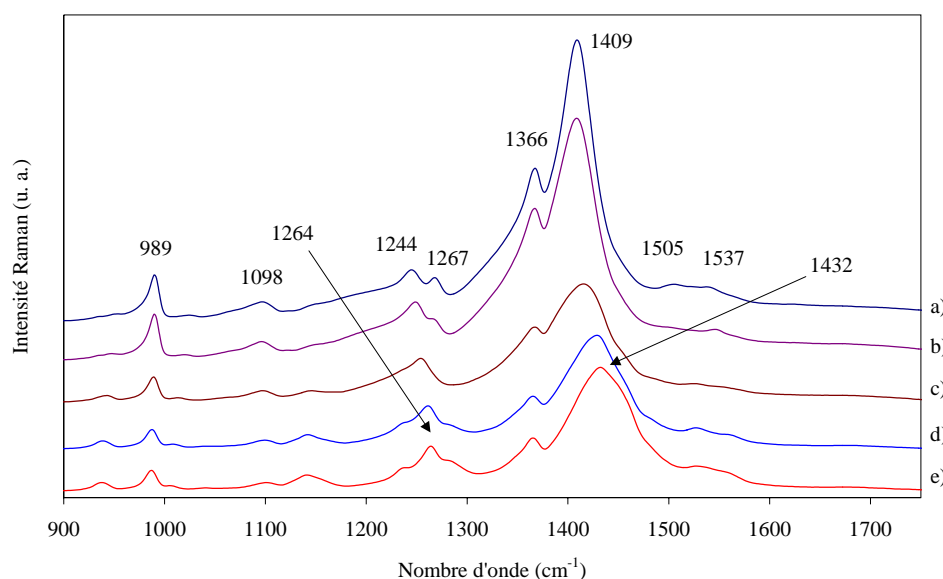


Figure VI-7 : Spectres de diffusion Raman obtenus *in situ* (1064 nm) dans H₂O/SDS

0,07 M/LiClO₄ 0,1 M, sur un film synthétisé en milieu aqueux à + 0,8 V pendant une minute, pour : a) - 0,7 ; b) - 0,3 ; c) + 0,1 ; d) + 0,5 ; e) + 0,7 V.

A - 0,7 V, le pic principal se trouve à 1409 cm⁻¹, il se décale tout au long du dopage jusqu'à 1432 cm⁻¹. A partir de - 0,3 V, le pic situé à 1244 cm⁻¹ se décale légèrement, et l'on remarque un élargissement et une augmentation de son intensité relative par rapport au pic principal. Il continue ensuite à se décaler et domine également le pic à 1267 cm⁻¹ pour + 0,1 V. Il finit par être pointé à 1264 cm⁻¹ pour + 0,7 V. Il est difficile de déterminer si le pic initial se décale, ou si nous assistons à la croissance d'un nouveau pic. L'évolution des pics situés à

1505 et 1537 cm^{-1} est assez floue ; à + 0,5 V seulement (spectre (d)), deux pics sortent plus nettement du bruit, pointés à 1527 et 1562 cm^{-1} .

I-3. 4 Exploitation des résultats

Dans le tableau ci-dessous est rappelée l'attribution des bandes de diffusion Raman du PEDT :

<u>Pics</u> (chap. 3)	<u>Attribution</u>
1519	Elongation $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ antisymétrique
1434	Elongation $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ symétrique
1369	Elongation $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$
1226	Elongation $\text{C}_\alpha-\text{C}_\alpha$ intercycles
1100	Déformation C–O–C
991	Déformation de l'anneau oxyéthylène
690	Déformation C–S–C symétrique

La bande principale des spectres de diffusion Raman du PEDT que nous venons d'étudier se décale de la façon suivante :

- de 1433 à 1460 cm^{-1} dans le vert
- de 1423 à 1442 cm^{-1} dans le rouge
- de 1409 à 1432 cm^{-1} dans l'infrarouge

Le déplacement de ce pic vers les nombres d'onde supérieurs correspond à un renforcement de la liaison $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$. Dans le milieu aqueux, la bande se déplace dans ce sens, alors que dans l'acétonitrile, nous avons vu (chapitre 2) qu'elle commence par se décaler légèrement vers les nombres d'ondes inférieurs avant de se déplacer dans l'autre sens. Ceci semble indiquer que, dans l'eau, le PEDT passe au cours du dopage d'une structure quinoïde à une structure benzénique sans autre transition (figure VI-8), ou du moins que la structure benzénique est renforcée. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, en couplant l'expérience avec les calculs dynamiques, l'étude de films en milieu acétonitrile montre au cours du dopage une tendance initiale vers une structure quinoïde, puis une tendance inverse par la suite, aboutissant à une structure benzénique renforcée (par rapport au polymère neutre), en fin de dopage.

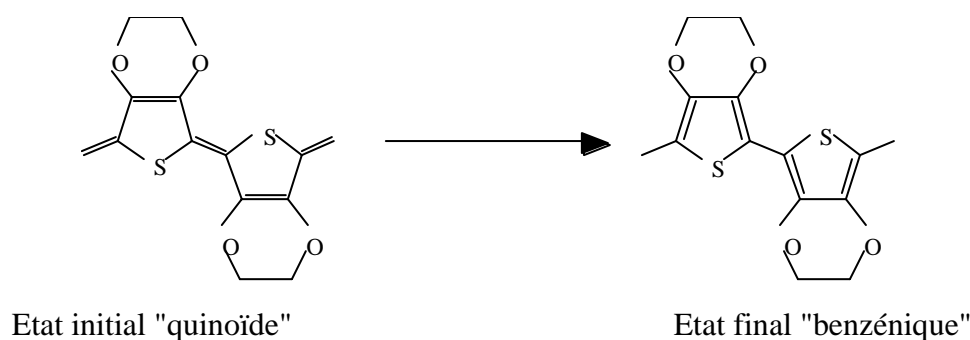


Figure VI-8 : Mécanisme de dopage apparent du PEDT en milieu aqueux.

Si l'on compare les valeurs des positions du pic principal du polymère aux différentes longueurs d'onde d'excitation en début et fin de dopage (tableau ci-dessous), on remarque que les déplacements correspondant aux segments neutres (dans le visible) sont similaires. Par contre, dans l'infrarouge, le polymère "neutre" donne une bande à la même position que le polymère dopé à l'état intermédiaire en milieu organique.

Evolution de la position du pic principal en cm^{-1} (PEDT "neutre" : $-0,8 \text{ V}$)			
	Vert	Rouge	IR
Eau	1433 \rightarrow 1460	1423 \rightarrow 1440	1409 \rightarrow 1432
ACN	1434 \rightarrow 1453	1426 \rightarrow 1456	1424 \rightarrow 1411 \rightarrow 1450

Ceci peut être expliqué par le fait que le PEDT n'ait pas été réduit assez longtemps. Plus probablement, il a pu être oxydé partiellement par de l'oxygène dissous, ou par action avec les ions présents dans l'eau. Il se pourrait également que les cations alcalins incorporés dans le polymère affectent la position des pics de diffusion Raman du polymère. En effet, il a été montré que ces cations sont expulsés au début du dopage (ref 13).

I-3. 5 Influence de l'électrolyte

Nous avons synthétisé des films de PEDT en milieu aqueux de la même manière que précédemment (potentiel constant, $+0,8 \text{ V}$), puis nous les avons dopés en milieu acétonitrile (avec BF_4^- comme contre-ion). La comparaison des potentiels auxquels se produisent les mêmes phénomènes permet de déterminer l'influence du milieu de dopage sur le

comportement du PEDT. Les principaux phénomènes observés sont comparés dans le tableau suivant :

	Synthèse H ₂ O, Dopage H ₂ O	Synthèse H ₂ O, Dopage ACN	Synthèse ACN, Dopage H ₂ O
Apparition du pic 1141 cm ⁻¹	+ 0,1 V	0 V	+ 0,2 V
Décalage du pic principal	- 0,1 V	- 0,2 V	- 0,1 V
Décalage du pic à 1245 cm ⁻¹	- 0,3 V	- 0,4 V	- 0,4 V
Apparition de l'épaulement sur le pic principal	+ 0,7 V	+ 0,4 V	+ 0,8 V
Apparition du pic à 1530 cm ⁻¹	+ 0,1 V	0 V	+ 0,2 V

On peut remarquer dans ce tableau que les modifications des spectres Raman, et donc de la densité électronique le long du polymère, se produisent quel que soit le milieu, et que dans le cas du milieu organique, ces phénomènes se produisent toujours à des potentiels plus faibles que pour le milieu aqueux. Ce phénomène est certainement dû à la plus petite taille des ions BF₄⁻, qui s'insèrent ainsi plus facilement dans la matrice polymère. De plus, un seul contre-ion étant présent, il n'existe pas de compétition comme pour l'eau, où il a été montré (ref 09) que, lors du dopage, à la fois les ions perchlorates et les ions DS⁻ participent.

La synthèse de films en milieu organique et leur dopage en milieu aqueux ont également été réalisés. Les tendances sont beaucoup moins nettes. Le décalage des pics correspondant aux structures neutres se produit semble-t-il légèrement plus tôt que pour le film "aqueux", cependant l'apparition de nouveaux pics se produit un peu plus tard. Ceci est peut-être dû à la moindre homogénéité ou compacité du film, comme Lacaze l'a déjà signalé (ref 08), induisant une plus ou moins bonne diffusion des ions, sans oublier la compétition entre les différents contre-ions présents. Il serait intéressant d'étudier le dopage, par diffusion Raman, uniquement par l'un de ces ions.

Maintenant que nous avons caractérisé le comportement de films de PEDT en milieu aqueux et défini les plages de potentiels à utiliser, nous allons étudier la synthèse (et la croissance) du polymère dans une membrane poreuse, et caractériser les produits obtenus.

II - SYNTHÈSE EN MILIEU CONFINE

Nous allons dans cette partie réaliser la synthèse de nanofils de PEDT, ainsi que leur étude par les spectroscopies optiques disponibles au laboratoire et par microscopie électronique. Nous comparerons les résultats avec ceux obtenus sur les films. La synthèse de ces nanofils s'effectue par la méthode dite template.

II-1 La méthode template

Cette méthode très générale peut être utilisée pour la synthèse de tout type de matériaux à l'intérieur de membranes poreuses (ref 14). Les pores de ces membranes sont idéalement de diamètre uniforme (contrôlé dans le cas des membranes de polycarbonate préparées à l'U.C.L, voir ref 17) et de géométrie cylindrique, et les matériaux synthétisés correspondent à une multitude de fils, ou de tubes, de tailles extérieures uniformes. Ceux-ci sont de très petit diamètre, car ils croissent à l'intérieur des pores. Les membranes sont préalablement métallisées sur une face (en l'occurrence avec de l'or) pour faire le contact. Elles vont alors servir d'anode lors de l'électrodéposition du polymère. La métallisation s'effectue à l'aide d'un évaporateur qui va déposer une couche de quelques centaines de nanomètres à la surface de la membrane. Il faut en effet que cette couche soit assez épaisse pour recouvrir entièrement les pores et éviter que l'électrolyte ne soit en contact avec la plaque d'argent qui sert de support. Nous avons ainsi une multitude de "nanoélectrodes" (voir figure VI-9) potentiellement plus efficaces que les microélectrodes et ultramicroélectrodes qui, en plus de posséder l'avantage d'un transport de masse rapide, d'une faible capacitance de double-couche et de faibles pertes ohmiques (ref 15), permettent d'étudier des cinétiques de transferts d'électrons rapides et des mécanismes de réaction aux électrodes, même dans des solvants très résistifs (ref 16).

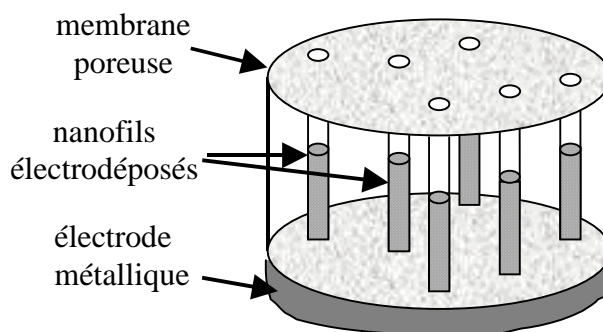


Figure VI-9 : Schéma de synthèse de nanofils.

II-2 Synthèse

Le dispositif électrochimique est constitué de trois électrodes :

- une électrode en argent reliée à l'électrode de travail constituée par l'or de la membrane,
- l'électrode de référence au calomel saturé,
- la contre-électrode en platine.

La synthèse est réalisée en mode potentiostatique, par cyclages ou à potentiel constant, à température ambiante et pression atmosphérique.

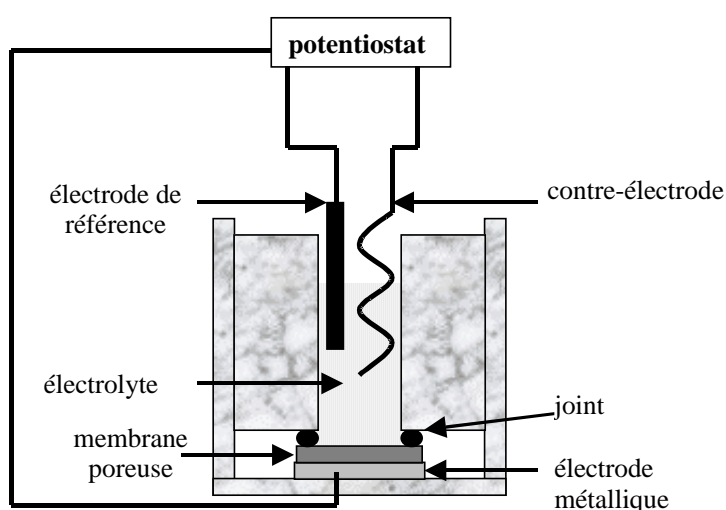


Figure VI-10 : Montage utilisé lors des synthèses.

La membrane est déposée sur la plaque d'argent (côté métallisé sur la plaque) au fond d'une cellule en teflon réalisée au laboratoire (figure VI-10), le tout est pressé par un joint afin d'être maintenu en place, et l'électrolyte est versé. La couche d'or est donc en contact d'un côté avec l'anode, et de l'autre avec l'électrolyte qui emplit les pores de la membrane. Les deux autres électrodes sont alors plongées dans l'électrolyte. On applique ensuite une différence de potentiel entre l'anode et la cathode, ce qui entraîne la polymérisation de l'EDT et la croissance dans les pores.

L'une des questions qui se posent lors de la synthèse de polymères en milieu confiné est de savoir si le polymère résultant aura une structure de fil (croissance en emplissant les pores), ou une structure tubulaire (croissance sur les parois). La synthèse de polypyrrole à potentiel

constant, par exemple, donne des tubes de polymère (ref 01). Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons le terme de "nanofil" par défaut.

On peut trouver 2 morphologies de croissance :

- 1) Le polymère se développe préférentiellement sur les parois des pores (figure VI-11).
- 2) Le polymère croît régulièrement à l'intérieur des pores.

A priori, seule une étude en microscopie électronique peut nous l'indiquer.

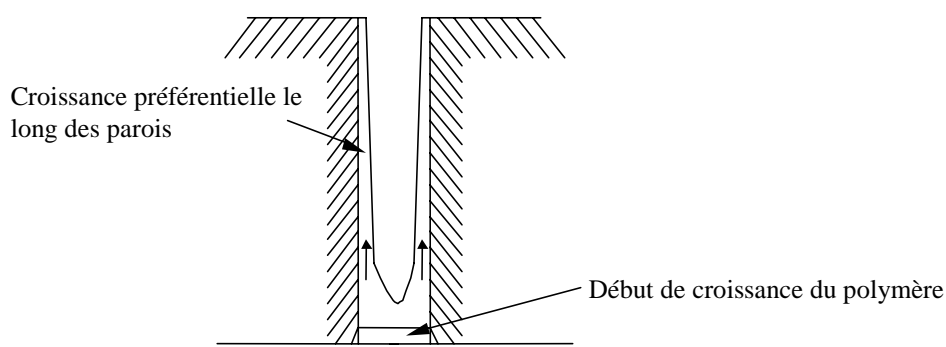


Figure VI-11 : Schéma de croissance du polymère dans un pore.

Quel que soit le milieu, on peut réaliser des synthèses à potentiel constant ou en cyclant. La synthèse à potentiel constant permet de réaliser une synthèse à un degré d'oxydation constant du polymère. Le cyclage permet d'obtenir des voltammogrammes qui montrent l'évolution de l'intensité du courant mesuré en fonction du potentiel appliqué, et donc du comportement électrochimique du polymère en formation. En cyclant, il se peut que, pendant la phase de réduction, les ions présents dans la solution aient le temps de diffuser dans les pores, sous réserve d'une vitesse de balayage suffisamment lente, ce qui permettrait une synthèse en couches successives.

Nous avons tout d'abord réalisé la synthèse de fils de PEDT dans les pores de membranes d'alumine, notamment afin de comparer l'effet du milieu (organique ou aqueux) sur cette synthèse. Malheureusement, la couche d'or évaporée était poreuse et adhérerait mal car une analyse ultérieure en EDX a confirmé la présence d'argent dans les fils, indiquant que la plaque d'argent servant d'électrode a été en contact avec l'électrolyte. De plus, des images obtenues par microscopie électronique montrent une croissance hétérogène du polymère dans

les pores. Nous avons plutôt orienté notre étude vers l'utilisation de membranes de polycarbonate (PC) qui, bien que solubles dans les solvants organiques, permettent lors de synthèses en milieu aqueux (de pH neutre ou faiblement basique) un meilleur contrôle du diamètre (gamme entre 20 et 400 nm) et possèdent des pores de faible rugosité.

II-3 Synthèse dans des membranes de polycarbonate

Les membranes en polycarbonate que nous avons utilisées ont été préparées à Louvain-la-Neuve par l'équipe de Sophie Demoustier-Champagne, d'après une technique développée dans la référence 17. Cette technique permet d'obtenir des pores bien parallèles entre eux, avec des densités et des diamètres bien contrôlés.

On dispose de membranes dont le diamètre des pores est de 75, 100 ou 150 nm, de densités respectives : $1,5 \cdot 10^9$, $1,0 \cdot 10^8$ et $1,0 \cdot 10^8$ pores/cm². Ces membranes ont été préalablement métallisées à l'Université Catholique de Louvain (UCL) sur l'une de leurs faces avec une fine couche d'or et de chrome (~ 300 nm). Nous avons effectué des synthèses en mode potentiostatique avec des potentiels imposés compris entre + 0,7 et + 0,9 V, mais également des synthèses par cycles à différentes vitesses entre - 0,6 et + 0,9 V.

II-3. 1 Synthèses par cycles

Les synthèses par cycles permettent de contrôler la croissance du polymère et d'obtenir, pour les films, une meilleure structure. Les films généralement synthétisés ainsi sont moins rugueux, plus homogènes et de meilleure qualité que ceux réalisés à potentiel constant. On explique ce phénomène par le fait que l'on dépose et que l'on arrache de nombreuses fois (autant de fois que de cycles) le contre-ion qui finit par trouver sa "meilleure" place dans la chaîne polymère.

Pour tenter de confirmer cela avec nos systèmes, nous avons réalisé différents échantillons, avec cinq vitesses de balayage en tension imposées : 100, 50, 20, 5 et 1 mV/s. Les synthèses cycliques ont toutes été réalisées dans les pores de diamètre 150 nm.

II-3. 1. 1 Exemple de chronoampérogramme

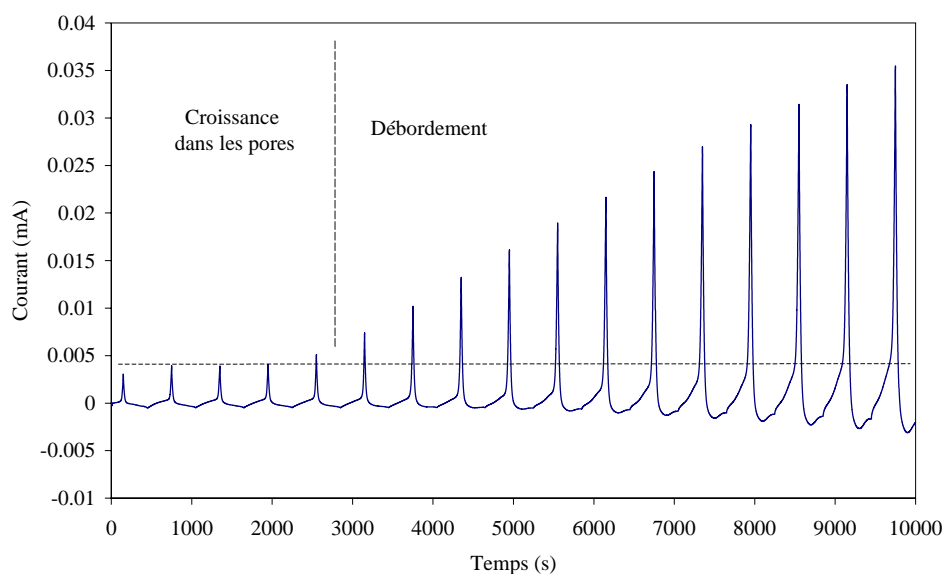


Figure VI-12 : Chronoampérogramme enregistré pour une synthèse par cyclages entre - 0,6 V et + 0,9 V, dans $\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$ 0,07 M/ LiClO_4 0,1 M/EDT 0,05 M. Diamètre 150 nm, vitesse de balayage : 5 mV/s.

La figure VI-12 montre l'évolution de l'intensité du courant mesuré au cours de la synthèse de fils de PEDT par cyclage entre - 0,6 V et + 0,9 V, à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Celle-ci est constante au cours des cinq premiers cycles, puis augmente ensuite continûment. Cette augmentation du courant correspond au débordement qui intervient donc au cours du cinquième cycle de synthèse, pour cette vitesse de balayage. Ce type de comportement a été systématiquement observé pour des vitesses de balayage comprises entre 5 et 100 mV/s.

II-3. 1. 2 Exemple de cyclovoltammogramme

Sur la figure VI-13 sont présentés les cyclovoltammogrammes obtenus lors d'une synthèse dans les pores d'une membrane (diamètre 150 nm), réalisée par cyclage entre - 0,6 et + 0,9 V (vitesse de balayage 50 mV/s). Il est tentant de comparer cette synthèse avec celle des films (figure VI-1). Il faut toutefois noter que lors de la présente synthèse, la contre-électrode était plongée dans un réservoir contenant [$\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ 0,1 M], ceci afin d'y éviter la formation d'un film, et d'être sûr de n'observer que la synthèse dans les pores de la membrane. Dans le

cas des synthèses de films (première partie de ce chapitre), ce réservoir n'était pas utilisé. La comparaison doit alors être effectuée avec réserve. Les différences notables entre les cycles sont les suivantes : les cyclovoltammogrammes, dans le cas de la membrane, montrent une pente continue, et une augmentation très faible du courant au fur et à mesure des cycles tant que la croissance est confinée dans les pores (débordement non présenté ici).

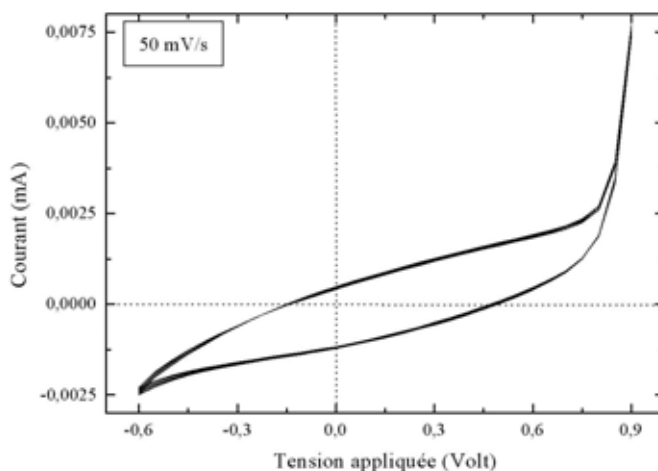


Figure VI-13 : Cyclovoltammogrammes obtenus lors de la synthèse de nanofils dans une membrane de polycarbonate ($\Phi=150$ nm, vitesse de balayage 50 mV/s), dans $\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$ 0,07 M/ LiClO_4 0,1 M/EDT 0,05 M.

Il est intéressant de comparer les densités de courant des différentes synthèses :

- film : surface active (S) de l'électrode $\approx 0,25 \text{ cm}^2$, intensité $I \approx 1 \text{ mA}$ à $E = + 0,8 \text{ V}$

→ densité de courant $I/S \approx 4 \text{ mA/cm}^2$.

- membrane : diamètre 150 nm, 10^8 pores/ cm^2 . Avec nos conditions expérimentales, nous obtenons $S \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, et $I \approx [1 ; 2] \mu\text{A}$ (d'après le cyclovoltammogramme figure VI-13 à $E = + 0,8 \text{ V}$, et la figure VI-14 pour synthèse à potentiel constant $E = + 0,8 \text{ V}$)

→ densité de courant $I/S \approx 1\text{-}2 \text{ mA/cm}^2$.

Ainsi, les densités de courant sont tout à fait comparables que l'on ait affaire à une seule électrode ou à des millions de nanoélectrodes, dégageant un comportement intrinsèque du PEDT. Il apparaît donc que la synthèse en milieu confiné ne présente pas, au premier abord, de spécificité pour une mesure de paramètres à une échelle macroscopique.

II-3. 2 Synthèses à potentiel constant

Le potentiel de début de polymérisation observé dans l'étude précédente sur la synthèse de PEDT est + 0,8 V ; nous avons donc décidé d'appliquer ce potentiel pour nos prochaines synthèses, et de faire varier les paramètres de cyclage ainsi que le diamètre des pores autour de ce dernier. Néanmoins, des synthèses à + 0,7 et + 0,9 V ont été effectuées sur des membranes poreuses de diamètre 150 nm. Les différents résultats sont comparés plus loin.

Sur la figure VI-14 est représentée l'évolution de l'intensité mesurée au cours du temps, lors d'une synthèse à + 0,8 V dans des pores de 150 nm de diamètre. Le débordement du polymère hors de la membrane est caractérisé par une augmentation nette du courant. Celui-ci se produit ici après environ 1600 secondes de synthèse.

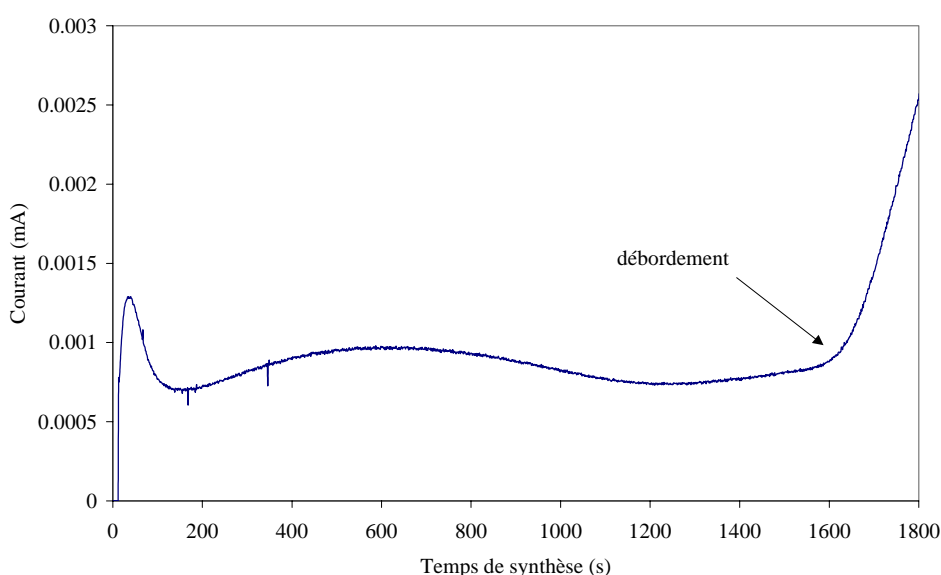


Figure VI-14 : Intensité mesurée en fonction du temps de synthèse dans une membrane PC à + 0,8 V ($\Phi=150$ nm, électrolyte $\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$ 0,07 M/ LiClO_4 0,1 M/EDT 0,05 M).

Les différentes synthèses effectuées sont récapitulées dans le tableau suivant, avec les temps de débordement hors de la membrane, le courant moyen ainsi que la charge au débordement (calculée en intégrant jusqu'à t_{deb} l'aire sous la courbe).

	E = + 0,7 V	E = + 0,8 V	E = + 0,9 V
150 nm d = 10 ⁸ pores/cm ²	débordement non observé après 20 000 s	t _{déb} = 1600 ± 100 s I moyen ~ 1 µA Q ~ 1,6 mC	t _{déb} = 330 ± 30 s I moyen ~ 4 µA Q ~ 1,3 mC
100 nm d = 10 ⁸ pores/cm ²	×	t _{déb} = 2400 ± 100 s I moyen ~ 0,1 µA Q ~ 0,24 mC	×
75 nm d = 1,5.10 ⁹ pores/cm ²	×	t _{déb} = 1400 ± 100 s I moyen ~ 1,5 µA Q ~ 2,1 mC	×

On remarque que les durées de remplissage sont assez comparables pour un même potentiel. Pour un même diamètre, le temps de débordement diminue lorsque l'on augmente le potentiel, comme nous l'attendions d'après les cyclovoltammogrammes observés auparavant. Il convient de mentionner qu'il existe une reproductibilité correcte des valeurs données pour différentes synthèses menées dans les mêmes conditions. On considère en général que, jusqu'à t_{deb} , la croissance des nanofils le long des parois des pores est de type 1D (verticale). La charge déposée va donc dépendre à la fois du diamètre des pores (étant donné que les membranes ont la même épaisseur), et en particulier de la surface supérieure, ainsi que de la densité des pores dans la membrane. On admet que la croissance du polymère est identique dans les trois types de membranes, et qu'on emplit proportionnellement la même surface supérieure (que l'on ait des fils pleins ou des tubes).

Un examen plus approfondi de ces valeurs met en évidence certaines incohérences d'un diamètre à l'autre. Ainsi, quand on passe de 150 nm à 100 nm, la surface active diminue d'un facteur 2,2 environ. En revanche, le courant moyen et la charge sont divisés respectivement par 10 et 7. Si l'on compare de la même façon le passage de 150 nm à 75 nm, la surface diminue, mais la densité de pores est plus importante, ce qui donne finalement une surface active plus grande, avec un rapport d'environ 4 qui devrait se répercuter sur le courant. En fait, le courant moyen et la charge au débordement, pour 75 nm, ne sont respectivement que 1,5 fois et 1,9 fois ceux mesurés pour 150 nm. Cette surestimation par rapport aux mesures peut s'expliquer par la différence de taux de remplissage en fonction du diamètre. En effet, il a été observé (ref 18) que, plus le diamètre est petit, plus le taux de remplissage diminue. Ceci

est attribué au mouillage des pores par l'électrolyte rendu plus difficile lorsque le diamètre décroît.

Le calcul du rendement serait très intéressant à effectuer, mais nous ne disposons pas de toutes les informations requises. En effet, le calcul est plus délicat et requiert davantage d'informations dont nous ne disposons pas encore car, comme l'explique Pierre-Yves Stavaux (ref 18), le calcul de la charge au débordement théorique Q_{th} se base sur la loi de Faraday, un peu modifiée pour les pores :

$$Q_{th} = n \cdot F \cdot d \cdot V / MM$$

Celle-ci utilise le nombre d'électrons impliqués dans la croissance (n), la constante de Faraday (F), la densité du polymère (d), la masse molaire du monomère (MM), et surtout le volume de la fibre. Celui-ci dépend évidemment de la forme de cette fibre, fil ou tube, et implique la connaissance du nombre de fibres, de leur longueur et de leur diamètre (diamètres intérieur et extérieur pour les tubes).

II-4 Analyses microscopiques

Pour une bonne observation des fils de polymère, il est nécessaire de suivre un mode opératoire :

☞ découper un tout petit morceau de la membrane à l'endroit de la synthèse (2 mm² suffisent amplement) et le déposer sur un carré de silicium face polie.

☞ à l'aide d'une pipette et sous la hotte, déposer une à une pour commencer, quelques gouttes de dichlorométhane concentré, en laissant évaporer entre chaque goutte.

☞ rincer ensuite abondamment afin de dissoudre totalement le polycarbonate (environ deux pipettes de dichlorométhane pour une densité de 10⁸ pores/cm², et quatre pipettes pour une densité de 1,5.10⁹ pores/cm²).

☞ placer le carré de silicium avec l'échantillon sur un plot en cuivre et le fixer avec un peu de laque d'argent en laissant déborder jusqu'à la face supérieure pour assurer le contact.

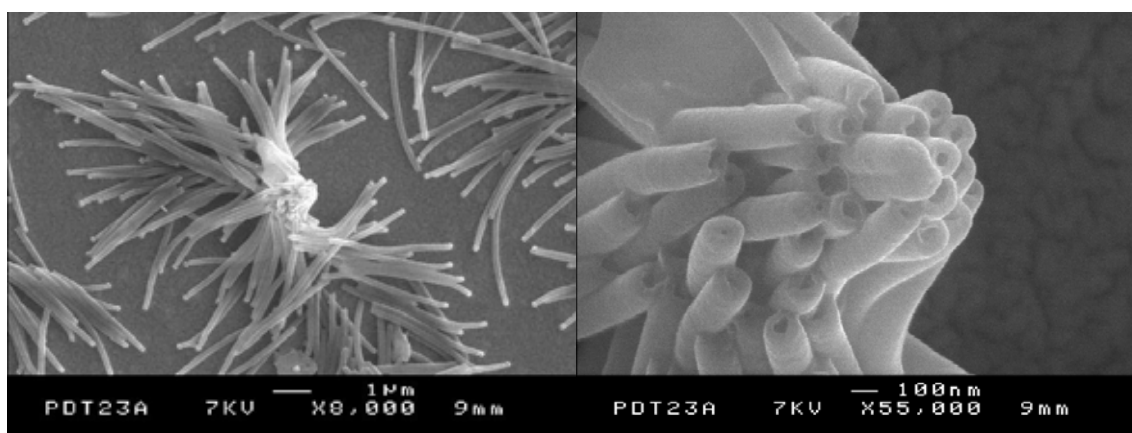
☞ métalliser l'échantillon à l'or-palladium (10 à 20 nm) pour minimiser l'accumulation de charge lors de l'observation, pouvant dévier le faisceau et source d'instabilité induisant une perte de résolution.

Nous avons principalement observé les échantillons au microscope électronique à balayage (MEB) à effet de champ (meilleure résolution), de façon à déterminer leur morphologie.

Les fils sont très lisses, réguliers, relativement solides puisque malgré la préparation la plupart des fils restent ancrés à la couche or/chrome, qui sert d'anode lors de l'électropolymérisation.

Nous avons également pu vérifier l'obtention des trois diamètres différents correspondant aux trois types de membranes utilisées, ainsi que la longueur des fils après débordement ($\sim 20 \mu\text{m}$), correspondant à l'épaisseur de la membrane.

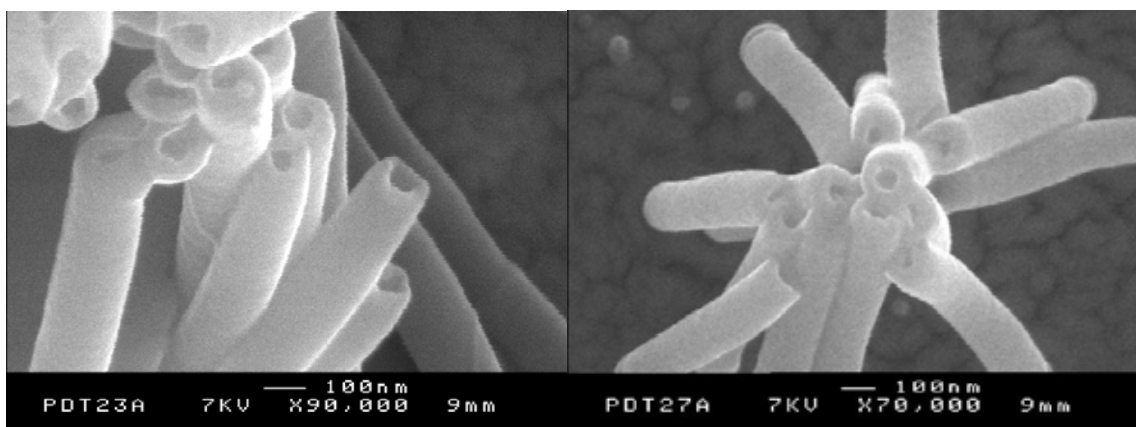
Une synthèse de 400 secondes réalisée dans une membrane de diamètre de pores 150 nm, à potentiel constant de + 0,8 V, dans des conditions standard et optimales, permet de visualiser une longueur de fils d'environ 5 microns. Ce temps de synthèse correspond à peu près au quart du temps nécessaire au débordement, avec ces paramètres. L'obtention du quart de la longueur mesurée après débordement semble indiquer que l'on a une vitesse de croissance régulière à l'intérieur des nanopores (image n°1). Après dissolution de la membrane, les fils tombent et se regroupent en "fagots" pour des longueurs typiquement inférieures à $10 \mu\text{m}$ comme nous pouvons le voir sur l'image n°1.



1)

2)

L'obtention de tels fagots est particulièrement utile pour observer l'extrémité des fils. Dans ces conditions, nous distinguons clairement une zone creuse et pouvons conclure que nous avons à faire à des nanotubes (images 2 à 4), tout du moins dans leur partie supérieure. Il n'est en revanche pas possible de dire si cet aspect tubulaire s'étend jusqu'à l'électrode d'or.



3)

4)

Nous observons des tubes à l'extrémité supérieure quel que soit le mode de synthèse :

- à potentiel constant (+ 0,8 et + 0,9 V)
- en cyclant (à 20, 50 ou 100 mV/s).

Aucune différence notable de morphologie n'est obtenue entre les différents types de synthèses. Ce phénomène de croissance tubulaire pourrait aller dans le sens d'une croissance préférentielle sur les parois des pores. Mais il faut rester prudent car l'épaisseur des tubes peut varier notablement pour un même échantillon. L'impression de "transparence" observée sur certaines images, non présentées ici, va dans le sens de tubes plutôt que de fils pleins. De prochains travaux sur ces systèmes consisteront à lever ce doute.

II-5 Caractérisation optique et vibrationnelle

Les analyses d'absorption optique ont posé quelques problèmes. En effet, les signaux mesurés avec ou sans PEDT dans la membrane étaient strictement identiques. Une mesure d'absorption UV-Visible a permis d'expliquer ce phénomène. En dessous de 1300 nm, moins de 10 % de la radiation incidente est transmise à travers la membrane, donc le signal transmis est trop faible pour permettre de mesurer l'absorbance du PEDT. Ainsi, en diffusion Raman (à 1064 nm et encore davantage dans le visible), le polycarbonate absorbe beaucoup, et l'on va être sensible essentiellement à la partie supérieure des nanofils (sur quelques micromètres), voire surtout aux têtes lorsque le débordement a eu lieu. Nous présentons maintenant les résultats des études de diffusion Raman (visible et FT).

II-5. 1 Remarques préliminaires

Nous avons réalisé des spectres directement sur les membranes après synthèse mais aussi sur les plots préparés pour le MEB, donc après dissolution de la membrane. Aucune différence notable n'est observée entre :

- le polymère dans les pores de la membrane et le polymère après dissolution.
- le polymère dans les pores de la membrane et le polymère ayant débordé (têtes).

Nous pouvons donc affirmer que le dichlorométhane n'influe pas sur le dopage ni sur la qualité du PEDT, et qu'il ne semble pas exister de liaison particulière entre le polymère et le polycarbonate, ou qu'elle ne représente qu'une trop faible proportion (rapport surface/volume d'un fil) du PEDT synthétisé pour être détectable.

La caractérisation du PEDT après dissolution de la membrane a principalement été réalisée à l'aide du spectromètre Raman visible, seul équipé d'un objectif suffisamment puissant pour permettre d'observer des tubes entremêlés, en petits fagots ou isolés.

II-5. 2 Comparaison entre les formes film et fil

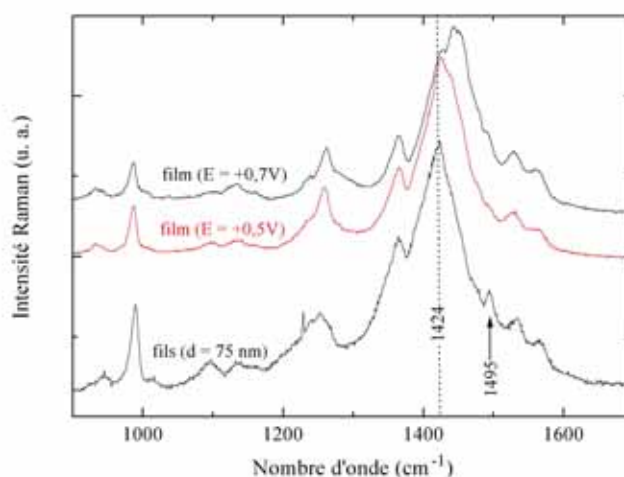


Figure VI-15 : Spectres de diffusion Raman à 676 nm de fils de diamètre 75 nm, et d'un film dopé dans H₂O/SDS 0,07 M/LiClO₄ 0,1 M, à + 0,5 V et + 0,7 V.

Nous pouvons voir sur la figure VI-15 que le spectre des fils correspond à celui du film dopé à un potentiel de + 0,5 V. Ceci nous permet, par cette comparaison, de déterminer l'état de dopage du polymère présent sous forme de fils.

II-5. 3 Influence du diamètre

Nous avons effectué des synthèses à potentiel constant ($E = + 0,8$ V) dans les trois types de membranes :

- diamètre 150 nm, densité 10^8 pores/cm²
- diamètre 100 nm, densité 10^8 pores/cm²
- diamètre 75 nm, densité $1,5 \cdot 10^9$ pores/cm²

Les analyses ont été réalisées par diffusion Raman dans le rouge (676 nm) et dans l'infrarouge (1064 nm), sur différents échantillons ayant débordé.

Dans le rouge, il n'y a pas de différence dans les spectres de diffusion Raman des tubes après dissolution de la membrane. Cependant, un fait très intéressant est la présence d'un pic situé à 1496 cm^{-1} (figure VI-15 ci-dessus). Selon le diamètre et l'échantillon, il est plus ou moins visible. D'autres expériences devraient permettre de préciser l'effet du diamètre sur ce pic. Il pourrait être attribué au dopage car on peut discerner un épaulement à cette position à fort dopage pour les films, ou également à un effet de découplage d'un mode de vibration du polymère, dû à l'orientation imposée des chaînes lors la croissance. Ce pic peut aussi correspondre au dimère, emprisonné dans le polymère lors de sa formation. En effet, nous avons vu dans le chapitre 3 que la bande attribuée à sa vibration d'élongation $C_\alpha=C_\beta$ antisymétrique sortait à 1494 cm^{-1} . Il est à noter que ce pic est visible également, après dissolution de la membrane, pour des synthèses par cyclage dans des pores de 150 nm de diamètre.

L'analyse dans l'infrarouge (figure VI-16) ne permet pas de fournir d'autres précisions quant à ce pic, car malheureusement un artéfact (ou "glitch") dû au laser tombe exactement à cette position (1496 cm^{-1}) et peut le masquer. Par contre, la position de la bande principale est légèrement décalée, de 1417 cm^{-1} pour un diamètre de 150 nm à 1426 cm^{-1} pour un diamètre de 100 nm (voir figure VI-16), et la largeur du pic à 1366 cm^{-1} diminue avec le diamètre.

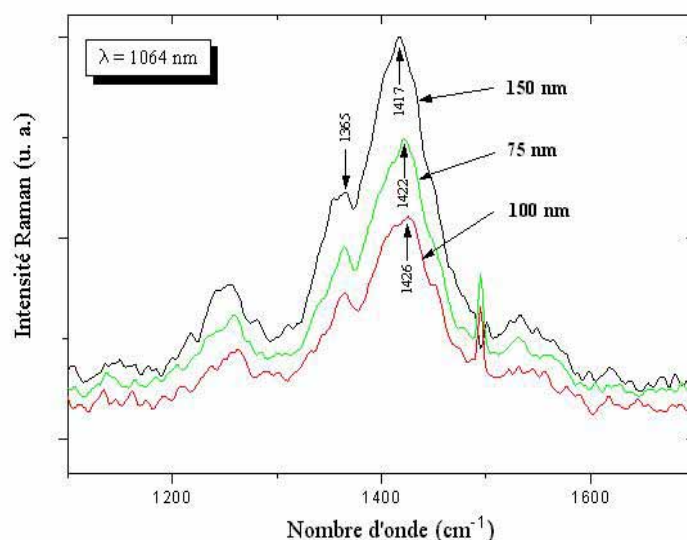


Figure VI-16 : Influence du diamètre de pores sur la synthèse du PEDT dans H₂O/SDS 0,07 M/LiClO₄ 0,1 M/EDT 0,05 M, suivie par diffusion Raman à $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$.

On peut expliquer ce phénomène par la différence d'espace disponible lors du changement de diamètre. En effet, le fait d'avoir des diamètres de pores plus petits renforce l'aspect "d'obligation" de croissance 1D du PEDT, ce qui peut conduire à des chaînes plus longues, avec une longueur de conjugaison plus grande. La raie excitatrice utilisée (1064 nm) étant en résonance avec les longues chaînes, plus une de ces chaînes sera longue, plus la bande de diffusion Raman correspondant à la liaison C=C sortira à des nombres d'onde élevés.

II-5. 4 Influence du mode de synthèse

II-5. 4. 1 Synthèse par voltammétrie cyclique

L'ensemble des spectres de diffusion Raman, obtenus sur les échantillons réalisés par différentes synthèses par cycles, ne montre pas d'effet particulier aux longueurs d'onde excitatrices utilisées au laboratoire (figure VI-17).

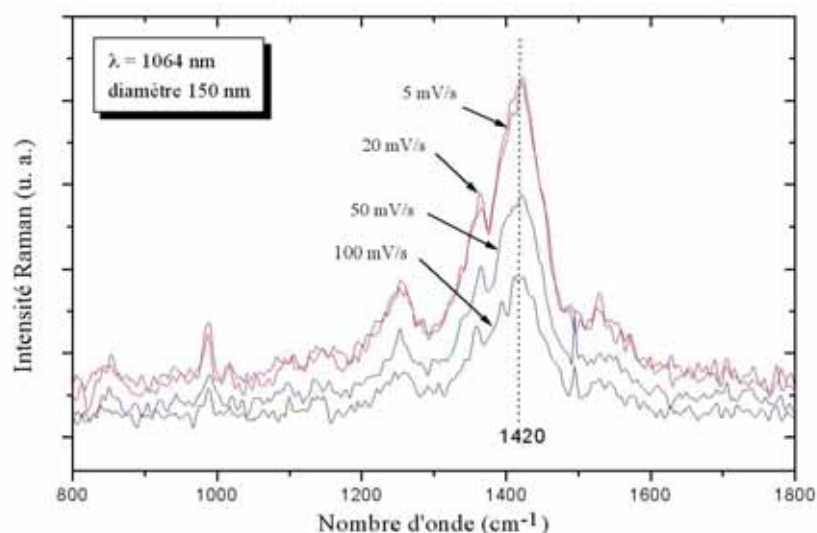


Figure VI-17 : Influence de la vitesse de cyclage sur les spectres Raman ($\lambda = 1064$ nm), lors de la synthèse dans $\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$ 0,07 M/ LiClO_4 0,1 M/EDT 0,05 M.

Les principales bandes des spectres sont situées aux mêmes positions quelle que soit la vitesse de balayage. Nous pouvons également noter le bruit de fond assez important présent sur tous ces spectres.

II-5. 4. 2 Synthèse à potentiel constant

Nous avons effectué des synthèses dans les pores de diamètre 150 nm à différents potentiels constants : + 0,7 ; + 0,78 ; + 0,8 et + 0,9 V. Le polymère obtenu a été étudié par diffusion Raman à 676 nm et 1064 nm (figure VI-18).

Hormis des différences de vitesse de croissance, donc des temps de débordement qui diminuent lorsqu'on augmente le potentiel de synthèse, nous n'observons pas de différence notable entre les différents spectres enregistrés dans le rouge.

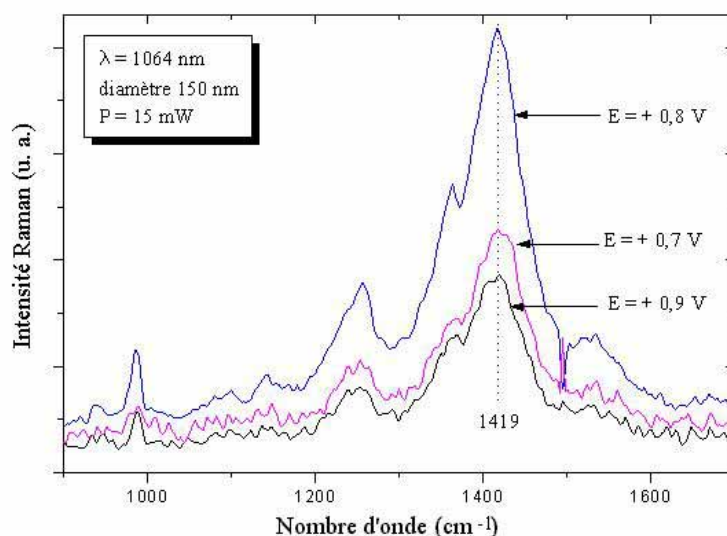


Figure VI-18 : Influence du potentiel de synthèse, dans $\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$ 0,07 M/ LiClO_4 0,1 M/EDT 0,05 M, suivie par diffusion Raman à $\lambda = 1064$ nm.

Dans les mêmes conditions d'enregistrement, on remarque que les spectres les plus intenses à 1064 nm sont obtenus pour une synthèse à + 0,8 V. A + 0,7 V, la synthèse est probablement moindre, et pour + 0,9 V le polymère commence peut-être à être dégradé, comme nous l'avons déjà observé pour les films. De ce fait, le léger épaulement à droite du pic principal ($\sim 1480 \text{ cm}^{-1}$) est plus marqué pour ce potentiel de synthèse de + 0,8 V. Il est cependant également visible à + 0,9 V. Nous pouvons d'après ces résultats affirmer que le potentiel optimal de polymérisation est de + 0,8 V, sous réserve d'affiner cette valeur par des expériences ultérieures.

II-5. 4. 3 Discussion

La comparaison des spectres Raman obtenus sur des fils synthétisés par cyclage ou avec un potentiel constant ne laisse apparaître aucune différence notable.

- Ceci tend à suggérer une certaine homogénéité de synthèse dans les pores.
- Le potentiel mesuré en circuit ouvert avec le potentiostat décroît dès l'arrêt des synthèses, pour se stabiliser rapidement autour de + 0,4 V. La position du pic principal sur les spectres de diffusion Raman (environ 1422 cm^{-1}) est en accord avec ce potentiel, si l'on se réfère aux spectres réalisés *in situ* sur les films (figure VI-7). Ceci peut être expliqué de la

façon suivante : dans les pores, où les tubes sont isolés du milieu extérieur par le polycarbonate, la diffusion des ions est difficile ; ces tubes restent donc probablement dans un état assez dopé.

Pour appuyer cette observation, nous avons remarqué que, pour les échantillons synthétisés "lentement" (5 mV/s), une légère dispersion du pic principal a été observée selon la focalisation sur les tubes (1421 cm^{-1}) ou sur les têtes (1413 cm^{-1}). Nous pouvons avancer comme explication le fait que, les têtes étant en contact avec l'électrolyte puis avec l'air ambiant après récupération de la membrane, elles subissent une plus grande relaxation, conduisant à un (pseudo)équilibre dans un état plus légèrement dopé que les tubes.

II-5. 5 Diffusion Raman sur un seul tube

Nous montrons sur la figure VI-19 des spectres de diffusion Raman que nous avons pu obtenir sur un fil isolé, et ce avec les deux types de synthèses que nous avons réalisées.

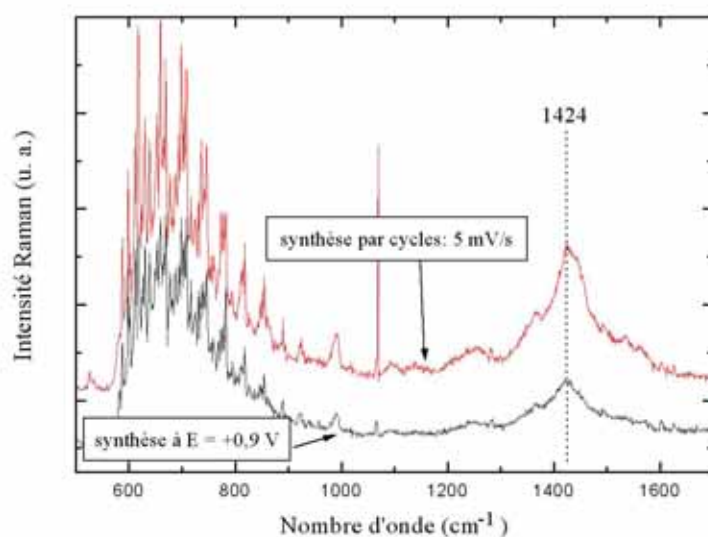


Figure VI-19 : Spectres de diffusion Raman réalisés à 676 nm sur un seul tube, provenant d'une synthèse par cyclage et d'une synthèse par potentiel imposé, dans $\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$ 0,07 M/ LiClO_4 0,1 M/EDT 0,05 M.

L'intensité de ces spectres est tout à fait honorable, et ils ne semblent guère différents de ceux obtenus sur des groupes de fils. Le phénomène d'interférences visible dans la région

600-800 cm^{-1} est dû au silicium, très réfléchissant. Lors de l'étude de plusieurs fils, l'épaisseur sondée est suffisante pour que le laser n'atteigne pas le support, ce qui n'est plus le cas pour un seul fil.

Il pourrait alors être intéressant d'étudier un fil isolé en utilisant une lumière/détection polarisée, avec le contrôle de l'orientation du fil. Ceci peut permettre de mettre en évidence, avec notre sonde de 1 micron de diamètre, une orientation préférentielle des chaînes de polymère dans le fil.

CONCLUSION

Nous avons étudié la synthèse et le dopage de films de PEDT en milieu aqueux, afin de comprendre le comportement du polymère dans ce milieu par rapport au milieu organique utilisé dans le reste de cette thèse. Les résultats obtenus nous ont permis ensuite de contrôler la synthèse de nanofils de polymère dans des membranes. Cette synthèse confinée en milieu aqueux a été comparée avec celle des films. Des différences dans le comportement électrochimique apparaissent, notamment pour les pics d'oxydation et de réduction du PEDT qui sont beaucoup moins marqués. Les influences de différents paramètres de synthèse tels que diamètre des pores et potentiel de synthèse ont également été étudiées par diffusion Raman. Aucun comportement singulier n'apparaît clairement mais on observe la présence d'un pic à 1496 cm^{-1} non visible pour les films. Ce pic, dont l'intensité semble varier avec le diamètre, n'est pas encore attribué mais il est très certainement lié à la synthèse en milieu confiné.

L'étude morphologique des nanostructures après dissolution de la membrane par microscopie électronique a permis de montrer que nous avons fabriqué des nanotubes de PEDT, mais il est encore prématuré pour conclure que l'aspect tubulaire s'étend tout le long des fils.

Nos résultats, en particulier les études Raman, sont les premiers reportés sur des nanotubes de PEDT. Ils ouvrent la voie à un certain nombre de travaux complémentaires : faire varier les concentrations des produits présents dans l'électrolyte, changer la composition de celui-ci (un seul sel employé, par exemple), étudier un seul tube par diffusion Raman en lumière polarisée en variant son orientation, afin de déterminer s'il existe une orientation préférentielle des chaînes due au milieu confiné...

BIBLIOGRAPHIE

- 01 C. R. Martin, *Science* 266, **1994**, 1961
- 02 L. Piraux, S. Dubois, S. Demoustier-Champagne, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 131, **1997**, 357-363
- 03 J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.* 98, **1998**, 113-122
- 04 S. Demoustier-Champagne and R. Legras, *J. Chim. Phys.* 95, **1998**, 1200-1203
- 05 L. Piraux, S. Dubois, J. L. Duvail, A. Radulescu, S. Demoustier-Champagne, E. Ferain, R. Legras, *J. Mater. Res.* 14, **1999**, 3042-3050
- 06 M. Delvaux, J. Duchet, P. Y. Stavaux, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.* 113, **2000**, 275-280
- 07 R. M. Penner, C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* 133, **1986**, 2206
- 08 N. Sakmeche, J. J. Aaron, M. Fall, S. Aeiya, M. Jouini, J. C. Lacroix and P. C. Lacaze, *Chem. Comm.* **1996**, 2723
- 09 N. Sakmeche, S. Aeiya, J. J. Aaron, M. Jouini, J. C. Lacroix, and P. C. Lacaze, *Langmuir* 15, **1999**, 2566-2574
- 10 M. Granström, M. Berggren, O. Inganäs, *Synt. Met.* 76, **1996**, 141-143
- 11 N. Sakmeche, E.A. Bazzoui, M. Fall, S. Aeiya, M. Jouini, J.C. Lacroix, J. J. Aaron and P.C. Lacaze, *Synt. Metals* 84, **1997**, 191-192
- 12 S. Akoudad, J. Roncali, *Electrochem. Comm.* 2, **2000**, 72
- 13 C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H. J. Ahonen, J. Kankare, A. Ivaska, *Electrochimica Acta* 44, **1999**, 2739-2750
- 14 J. C. Hulteen, C. R. Martin, *J. Mater. Chem.* 7, **1997**, 1075-1087
- 15 J. Heinze, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 32, **1993**, 1268
- 16 M. Arca, A. J. Bard, B. R. Horrocks, T. C. Richards, D. A. Treichel, *Analyst* 119, **1994**, 719
- 17 E. Ferain, R. Legras, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 131, **1997**, 97
- 18 P.-Y. Stavaux, rapport de stage de fin d'études d'ingénieur, Université Catholique de Louvain, Belgique, **1998**

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés optiques de différents polymères conducteurs. Nous avons tout d'abord présenté les polymères conducteurs, et plus spécifiquement la famille des polythiophènes. Celle-ci est très intéressante, du point de vue des nombreuses substitutions que peut subir le cycle thiophène, ce qui permet d'obtenir un grand nombre de polymères différents possédant des propriétés accrues par rapport au polymère de base. Nous nous sommes particulièrement intéressés au poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDT), un dérivé très stable à l'état dopé, et possédant d'autres propriétés intéressantes. Nous présentons ensuite les différents polymères dérivés issus du PEDT par greffage de chaînes latérales.

Dans un deuxième temps, nous présentons la synthèse et le dopage électrochimiques du PEDT, ainsi que le suivi de ce dopage par des spectroscopies optiques, afin de déterminer les modifications induites sur la densité électronique le long de la chaîne polymère. Le PEDT a également été synthétisé par voie chimique, et nous avons caractérisé le polymère dopé et dédopé, notamment afin de cerner les espèces dopantes présentes dans ce matériau. Il ressort également de cette étude que le polymère réalisé chimiquement n'est jamais entièrement dédopé, même après différents traitements réducteurs.

Nous avons ensuite effectué des calculs dynamiques afin de transcrire le dopage observé en terme de variation de constantes de force des liaisons dans le polymère. Les résultats, corrélés avec les résultats expérimentaux précédents, nous ont permis de proposer un mécanisme de dopage un peu différent de celui habituellement utilisé pour le dopage des autres polythiophènes. En effet, le polymère semble partir d'une structure intermédiaire, pour se diriger vers une structure quinoïde dans un premier temps, puis ensuite "renforcer" sa structure benzénique.

Pour pallier au principal inconvénient du PEDT qui est son insolubilité, nous avons synthétisé un dérivé soluble en greffant une chaîne alkyle à quatorze carbones sur le cycle oxyéthylène. Nous avons ensuite étudié les propriétés optiques de ce nouveau polymère, en les comparant à celles du polymère parent. Ce dérivé semble posséder des chaînes beaucoup plus isoénergétiques, c'est-à-dire une longueur de conjugaison plus homogène. Nous avons

enfin proposé un mécanisme expliquant les modifications observées. Il a également été synthétisé par voie chimique, et son comportement optique a aussi été étudié. La principale différence provient du fait que ce polymère chimique est dégradé à des potentiels inférieurs par rapport au polymère électrochimique.

Nous avons poursuivi nos investigations sur l'effet du substituant solubilisant, en étudiant les propriétés optiques de certains dérivés possédant cette fois-ci une chaîne alkoxy greffée. Leur comportement lors du dopage est similaire à ceux déjà observés, et la longueur de cette chaîne alkoxy n'exerce aucune influence visible en diffusion Raman, elle décale légèrement le sommet de la bande d'absorption optique visible des polymères neutres. Les polymères synthétisés chimiquement se dégradent également à des potentiels inférieurs, lors du dopage, par rapport aux polymères électrochimiques.

Enfin, nous nous sommes intéressés à une nouvelle forme de synthèse du PEDT : la synthèse électrochimique dans les pores d'une membrane, permettant d'obtenir du PEDT sous forme de nanofils, ou de nanotubes. Après avoir étudié la synthèse de films en milieu aqueux, nous avons réalisé la synthèse de ce polymère dans des membranes d'alumine, ainsi que dans des membranes de polycarbonate. Le matériau obtenu se présente sous la forme de nanotubes, et offre des perspectives très intéressantes quant à l'utilisation de ces tubes, notamment une fois que les conditions de synthèse, de dopage, et les caractérisations de ces tubes seront mieux connues.

ANNEXE 1 :

TECHNIQUES RAMAN, INFRAROUGE ET

FT RAMAN

SPECTROSCOPIE RAMAN

• *THEORIE CLASSIQUE.*

La diffusion d'un faisceau de lumière incident par la matière se produit selon divers processus. L'effet Raman correspond au cas de diffusion avec changement de fréquence de la radiation électromagnétique, autrement dit avec gain ou perte d'énergie par la matière. Un traitement classique de ce phénomène permet de mieux comprendre ce qui se passe lors de l'interaction rayonnement - matière dans le cas de diffusion Raman.

Le faisceau incident, assimilable à un champ électrique \vec{E} , engendre un moment dipolaire $\vec{\mu}$ induit par le déplacement des charges électroniques quand il est appliqué à la matière.

$$\vec{\mu} = [\alpha] \vec{E}$$

où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité de dimension 2

et \vec{E} un champ alternatif de fréquence ν_0 tel que :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

D'où
$$\vec{\mu} = [\alpha] \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

Dans les molécules, la polarisabilité α est modulée par les modes normaux de vibration. Les composantes du tenseur $[\alpha]$ s'écrivent alors sous la forme d'un développement en série de Taylor, en fonction des coordonnées normales Q_k .

En se limitant au développement limité du premier ordre, on a :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k$$

Q désigne ici l'ensemble des coordonnées normales et $[\alpha_0]$ représente la valeur de α lorsque les noyaux sont à leurs positions d'équilibre.

Les coordonnées normales Q_k effectuent des oscillations de fréquence ν_k autour de leur position d'équilibre Q_k^0 .

$$Q_k = Q_k^0 \cos 2\pi\nu_k t$$

On déduit que :

$$\vec{\mu} = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k^0 \left[\vec{E}_0 e^{2i\pi(\nu_0 + \nu_k)t} + \vec{E}_0 e^{2i\pi(\nu_0 - \nu_k)t} \right]$$

Le premier terme représente une diffusion de la lumière sans changement de fréquence : c'est la diffusion Rayleigh.

Le deuxième terme est relatif à la diffusion Raman du 1^{er} ordre. Cette diffusion se décompose en deux processus appelés Stokes et antiStokes. Les diffusions Raman sont d'intensité beaucoup plus faible que la diffusion Rayleigh (environ 10^6 fois).

La diffusion Stokes est composée de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu_0$, puis de l'émission d'un photon d'énergie $h(\nu_0 - \nu_k)$. En mesurant l'énergie de ces photons émis par rapport à l'énergie des photons incidents, nous obtenons les valeurs des fréquences ν_k de certains modes de vibration du composé. D'après les schémas énergétiques proposés et en raison des populations respectives des niveaux E_{v1} et E_{v2} , il est clair que la probabilité relative au processus antiStokes est beaucoup plus faible que celle du processus Stokes. L'étude Raman expérimentale se limite donc, en pratique, à l'obtention du spectre Stokes.

Un modèle de transfert d'énergie, représenté sur la figure B-1, permet de bien rendre compte des créations et absorptions de photons mises en jeu lors de la diffusion Raman.

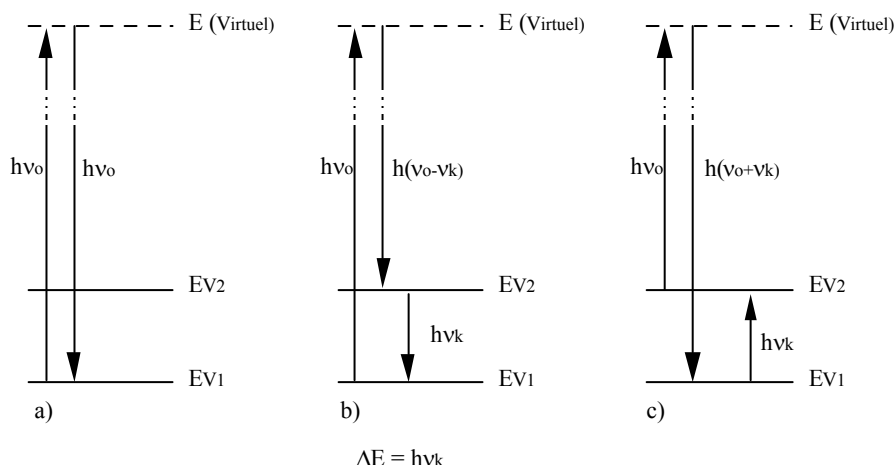


Figure 1 : modèles énergétiques relatifs à : a) la diffusion Rayleigh,

b) la diffusion Raman Stokes, c) la diffusion Raman antiStokes, ($h\nu_0$ représente l'énergie des photons incidents, E_{V1} , E_{V2} , et E des niveaux d'énergie)

• *RAMAN CLASSIQUE*

La configuration de base d'un montage Raman visible (figure B-2) est toujours la même ; elle comprend cinq parties :

- ◆ une source laser à gaz ou à colorant
- ◆ un système optique permettant d'éliminer les raies parasites
- ◆ un double ou triple monochromateur
- ◆ un système de détection du signal, composé d'un amplificateur discriminateur et d'un photomultiplicateur ou d'un détecteur CCD.

Les différentes longueurs d'onde d'excitation disponibles au laboratoire s'étendent du proche infrarouge (752 nm) au proche ultraviolet (351 nm).

RAMAN 90°

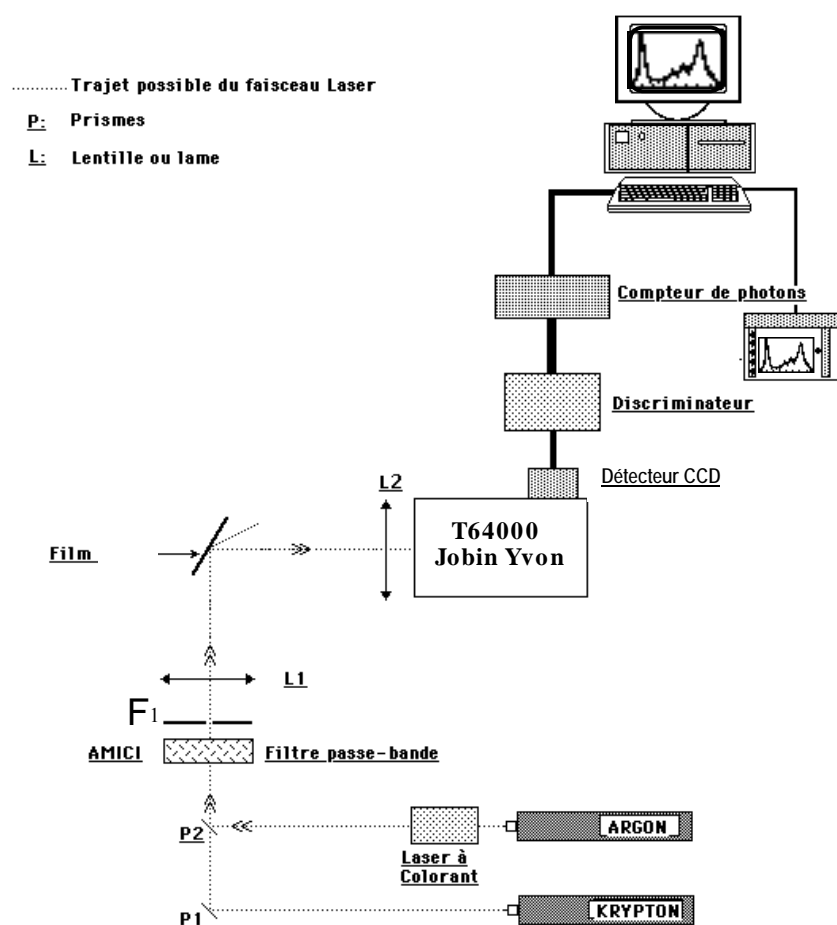


Figure 2 : Exemple de montage de diffusion Raman

Les lasers disponibles au laboratoire sont l'Argon ionisé (émet à 457, 514 nm) et le Krypton ionisé (émet à 676 nm).

Notons la présence d'un filtre d'Amici, système dispersif qui permet de dévier les raies laser parasites accompagnant la longueur d'onde émise choisie. Une fente (F1) placée après ce filtre achève de les éliminer. Le faisceau traverse ensuite une lentille L1 qui le focalise sur l'échantillon. La détection du signal Raman diffusé est réalisée à 90°.

• *LA DIFFUSION RAMAN DE RESONANCE*

La diffusion Raman de résonance apparaît lorsque la fréquence de la radiation excitatrice est proche d'une transition électronique de la molécule étudiée. Ce type de diffusion est principalement caractérisé par une exaltation de l'intensité des raies (jusqu'à un facteur 10^6). Ce type de spectroscopie est donc tout à fait approprié à l'étude de solutions très diluées et à celle d'espèces spécifiques : en choisissant judicieusement la longueur d'onde d'excitation, on peut étudier séparément plusieurs espèces en présence.

• *RAMAN A TRANSFORMÉE DE FOURIER*

Le laboratoire dispose également d'un dispositif Raman à transformée de Fourier qui repose sur le principe de l'interféromètre de Michelson. Il s'agit d'un appareil BRUKER, équipé d'un laser YAG (cristal de Grenat d'alumine à l'Yttrium) de longueur d'onde excitatrice 1064 nm. Le BRUKER permet d'explorer la gamme de fréquences $0-5000\text{ cm}^{-1}$. Le logiciel d'exploitation est également conçu par BRUKER.

L'intérêt de cette technique est qu'en travaillant dans le proche infrarouge, on évite le phénomène de fluorescence ; par contre, on perd l'exaltation des raies par effet Raman de résonance.

ABSORPTION INFRAROUGE

• *PRINCIPE*

On s'est aperçu très tôt que les fréquences des radiations du domaine infrarouge, qui s'étend du spectre visible (400 à 800 nm) jusqu'aux ondes hertziennes (10^{10} à 10^{11} nm), coïncidaient avec celles des vibrations entre atomes à l'intérieur des molécules. C'est pourquoi, dès 1924, on mettait en évidence l'interaction entre le rayonnement infrarouge et les mouvements internes des molécules.

L'absorption infrarouge s'appuie sur un phénomène de résonance entre le rayonnement et l'édifice moléculaire : une fréquence de rayonnement est absorbée si elle correspond à la fréquence d'une vibration moléculaire. Si elle est différente, la radiation n'est pas absorbée.

Compte tenu des règles de sélection, cette résonance n'est possible que si elle s'accompagne d'une variation du moment dipolaire ; autrement dit, il faut qu'il y ait modification de la distribution

des charges du composé étudié pour avoir une absorption infrarouge (les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus).

• *DISPOSITIF EXPERIMENTAL*

Les spectres infrarouge ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier du type NICOLET 20SXC. Ce spectromètre repose sur le principe de l'interféromètre de Michelson. Il est couplé à un détecteur DTGS dans la gamme de fréquences utilisées (400 à 4000 cm^{-1}). La longueur d'onde pilote de 632,8 nm est fournie par un laser Hélium - Néon. Les spectres sont reproduits sur un traceur ZETA 8A.

Le mécanisme d'interaction en absorption infrarouge étant distinct de celui de la diffusion Raman, les intensités relatives et les règles de sélection le sont également. Ceci est très intéressant, car on s'aperçoit alors que certaines transitions pourront uniquement être observées en absorption infrarouge et d'autres uniquement en diffusion Raman. Ceci illustre bien la complémentarité entre ces deux techniques, et donc l'intérêt de leur utilisation conjointe lors de l'étude d'un composé.

ANNEXE 2

FORMALISME DU CALCUL

REPRESENTATION MATHEMATIQUE

La position d'équilibre d'un atome s ($s = 1, \dots, n$) de masse M_s à l'intérieur de la maille ℓ ($\ell = 1, \dots, N$) d'une chaîne linéaire, où n est le nombre d'atomes dans la maille et N le nombre de mailles, est définie par le vecteur :

$$\vec{\pi}(s + \ell) = \vec{\pi}(\ell) + \vec{\pi}(s) \quad (1)$$

L'énergie totale des noyaux est la somme de leur énergie cinétique et de l'énergie potentielle qui est fonction de la position des autres atomes. L'énergie potentielle ne dépend donc que des déplacements $X_\alpha(\ell, s, t)$ des atomes, les uns par rapport aux autres.

α et β représentent une des trois directions orthogonales x, y, z commune à tous les atomes (ℓ, s).

L'énergie potentielle dans l'approximation harmonique (déplacements $X(\ell, s, t)$ faibles devant les distances interatomiques), s'écrit :

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\beta, \ell, s} \sum_{\beta, \ell', s'} \Phi_{\alpha\beta}^0(\ell, s, \ell', s') X_\alpha(\ell, s, t) X_\beta(\ell', s', t) \quad (2)$$

avec :

$$\Phi_{\alpha\beta}^0(\ell, s, \ell', s') = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_\alpha(\ell, s, t) \partial X_\beta(\ell', s', t)} \right) \quad (3)$$

(généralisation de l'oscillateur harmonique).

L'équation de Lagrange conduit au système d'équation suivant :

$$M_s \ddot{X}_\alpha(\ell, s, t) = - \sum_{\beta, \ell', s'} \Phi_{\alpha\beta}^0(\ell, s, \ell', s') X_\beta(\ell', s', t) \quad (4)$$

Les solutions de l'équation de Lagrange sont prises de la forme suivante :

$$X_\alpha(\ell, s, t) = X_\alpha(\ell, s) e^{-i\omega t} \quad (5)$$

La périodicité du réseau conduit à rechercher des solutions sous la forme de fonction de Bloch :

$$X_{\vec{k}}^\alpha(\ell, s) = X_{\vec{k}}^\alpha(0, s) e^{-i\vec{k}\vec{\pi}} \quad (6)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde.

L'introduction des déplacements réduits définis par :

$$V_{\vec{k}}^\alpha(\ell, s) = M_s^{1/2} X_{\vec{k}}^\alpha(\ell, s) \quad (7)$$

conduit à l'équation suivante :

$$\omega_{\vec{k}}^2 V_{\vec{k}}^\alpha(0, s) = \sum_{\beta, s'} D_{\beta\alpha}(s, s', \vec{k}) V_{\vec{k}}^\beta(0, s') \quad (8)$$

on pose $D(\vec{k})$, la matrice dynamique de Fourier dont les éléments sont définis par :

$$D_{\alpha\beta}(s, s', \vec{k}) = M_s^{-1/2} M_{s'}^{-1/2} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}^0(\ell, s; \ell', s') e^{i\vec{k}\{\vec{\pi}(\ell') - \vec{\pi}(\ell)\}} \quad (9)$$

soit $F_{\ell\ell'}^c$, la matrice dynamique de dimension $3n \times 3n$, construite sur les déplacements cartésiens dont les éléments de matrice sont les $\Phi_{\alpha\beta}^0(\ell, s; \ell', s')$.

En notation matricielle, la matrice dynamique de Fourier s'écrit :

$$[D(\vec{k})] = [M^{-1/2}] \left[F_{\ell\ell'}^c e^{i\vec{k}\{\vec{\pi}(\ell') - \vec{\pi}(\ell)\}} \right] [M^{-1/2}] \quad (10)$$

où $[M^{-1/2}]$ est la matrice diagonale d'éléments $M_s^{-1/2}$.

L'équation de mouvement s'écrit :

$$[D_{\vec{k}}][V_{\vec{k}}] = \omega_{\vec{k}}^2 [V_{\vec{k}}] \quad (11)$$

On peut montrer que la matrice dynamique de Fourier est hermitique. Ses $3n$ valeurs propres (modes propres de vibration du réseau) $\omega_{\vec{k},j}$ sont donc réelles, positives et obtenues par la diagonalisation de $D(\vec{k})$. A chaque valeur propre est associé un vecteur propre ayant pour composantes réduites sur la base cartésienne : $V_{\vec{k},j}^\alpha(\ell, s)$

Dans le cas des polymères, l'introduction de la symétrie de translation nous a fait passer d'un système de $3nN$ équations à N systèmes de $3n$ équations. Chacune de ces $3n$ équations est caractérisée par un vecteur d'onde \vec{k} et les N systèmes sont obtenus pour les N vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin. Nous n'observerons en diffusion Raman et en absorption infrarouge que le centre de zone (l'amplitude du vecteur \vec{k} devant être de l'ordre de grandeur de l'onde incidente). En effet, la période du réseau est de quelques Å, ce qui correspond à des nombres d'onde de l'ordre de 10^7 cm^{-1} en limite de zone, alors que l'onde lumineuse n'est que de l'ordre de $20\,000 \text{ cm}^{-1}$. Nos investigations se limitent alors aux $3n$ valeurs propres correspondant à $\vec{k} \approx \vec{0}$.

ANNEXE 3

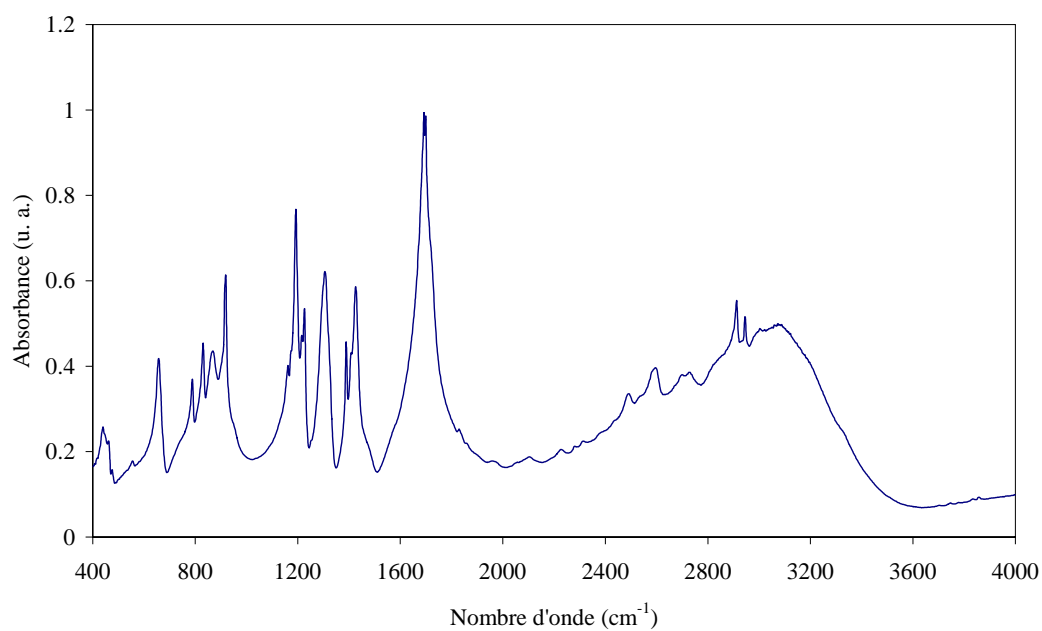
SPECTRES DES PRODUITS INTERMEDIAIRES

OBTENUS LORS DE LA SYNTHÈSE DE

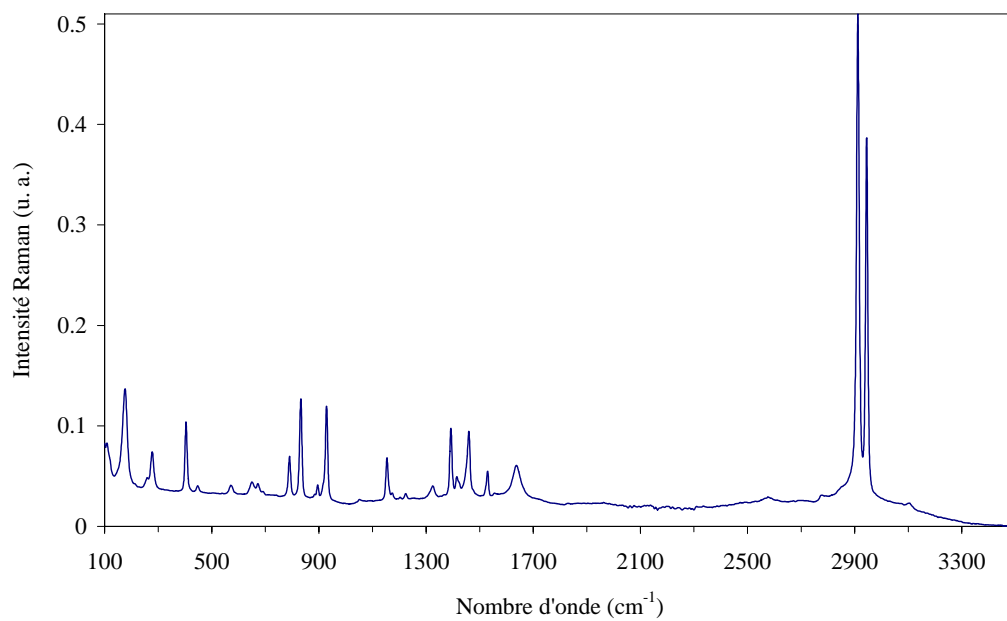
L'EDT-C₁₄

Acide thiodiglycolique

Absorption infrarouge

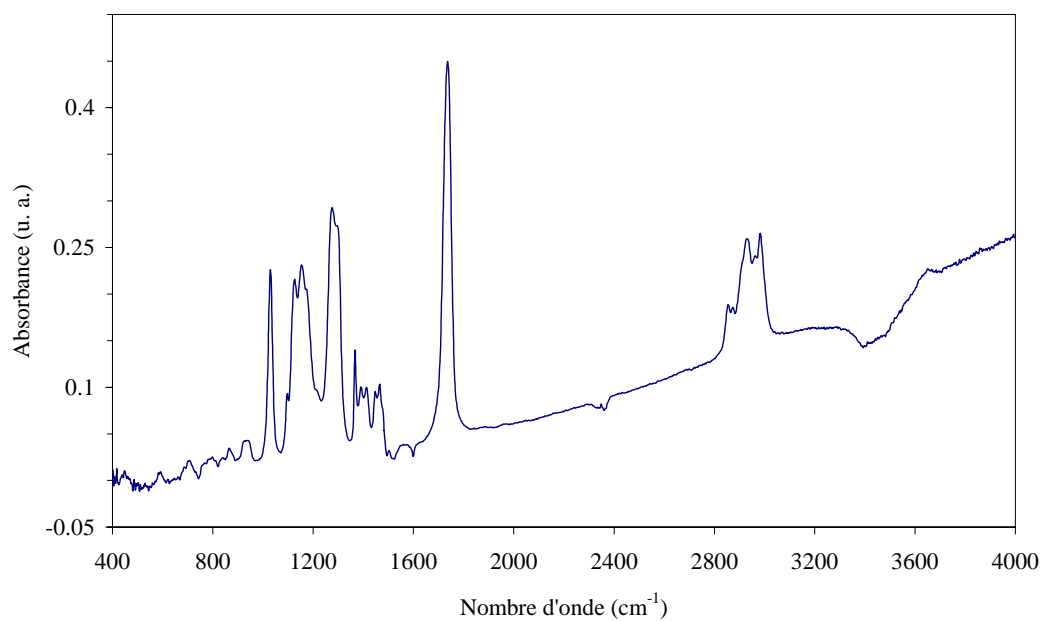


Diffusion Raman

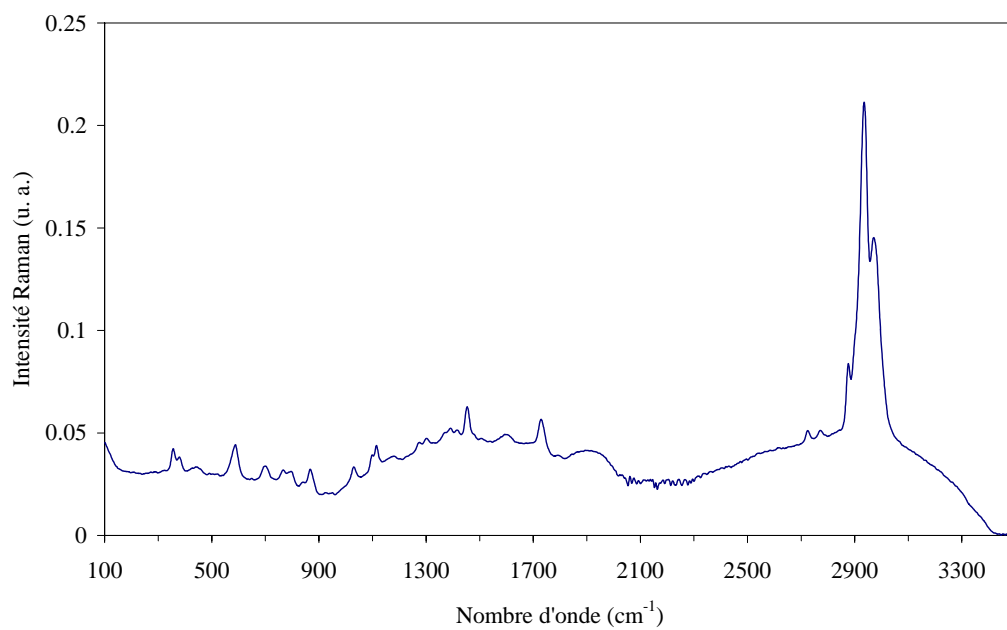


Thiodiglycolate

Absorption infrarouge

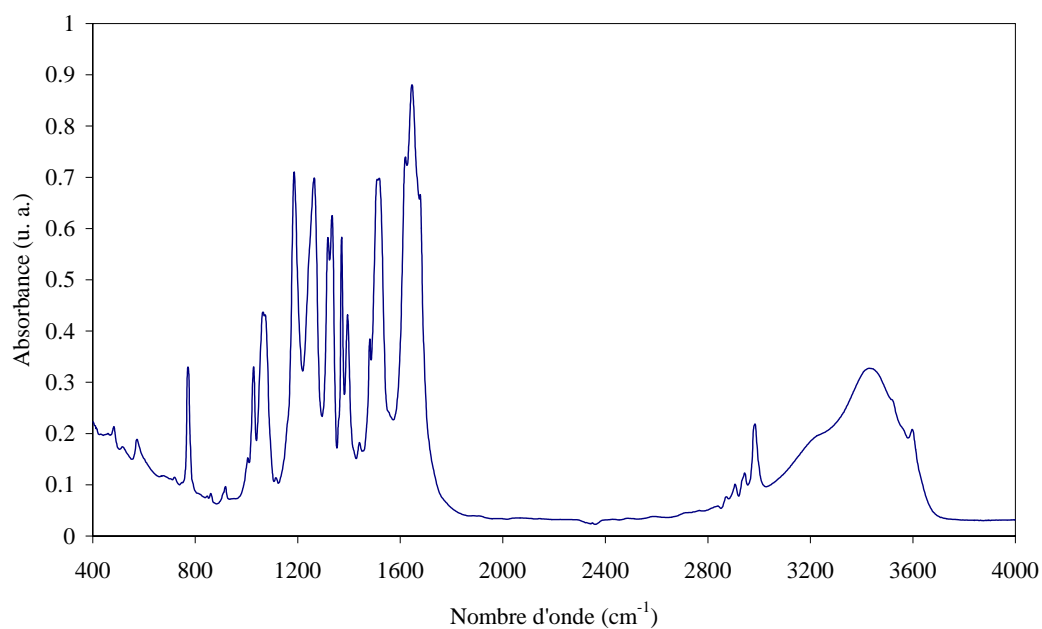


Diffusion Raman

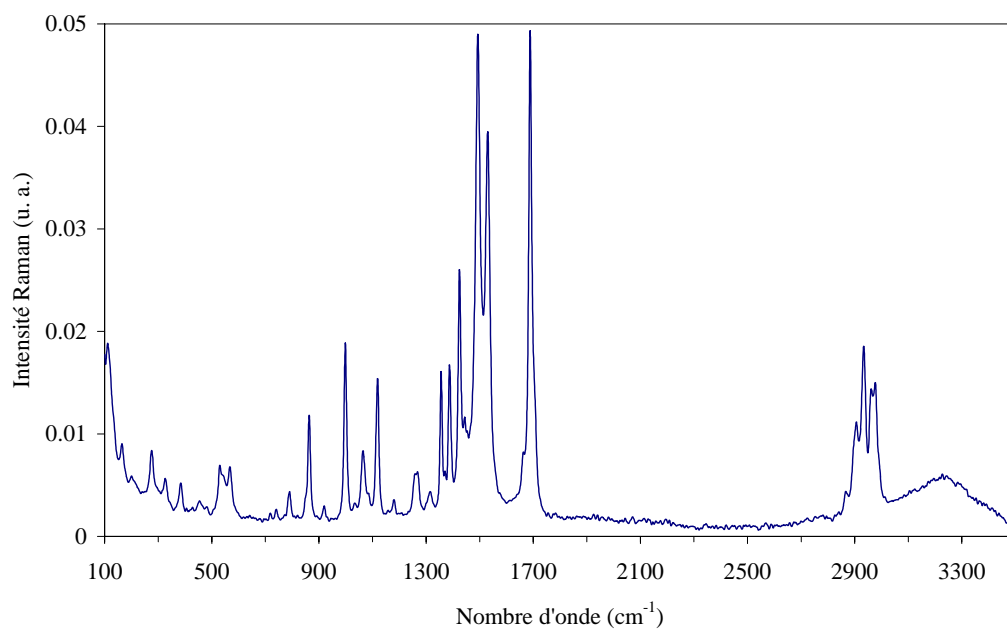


Sel de disodium

Absorption infrarouge

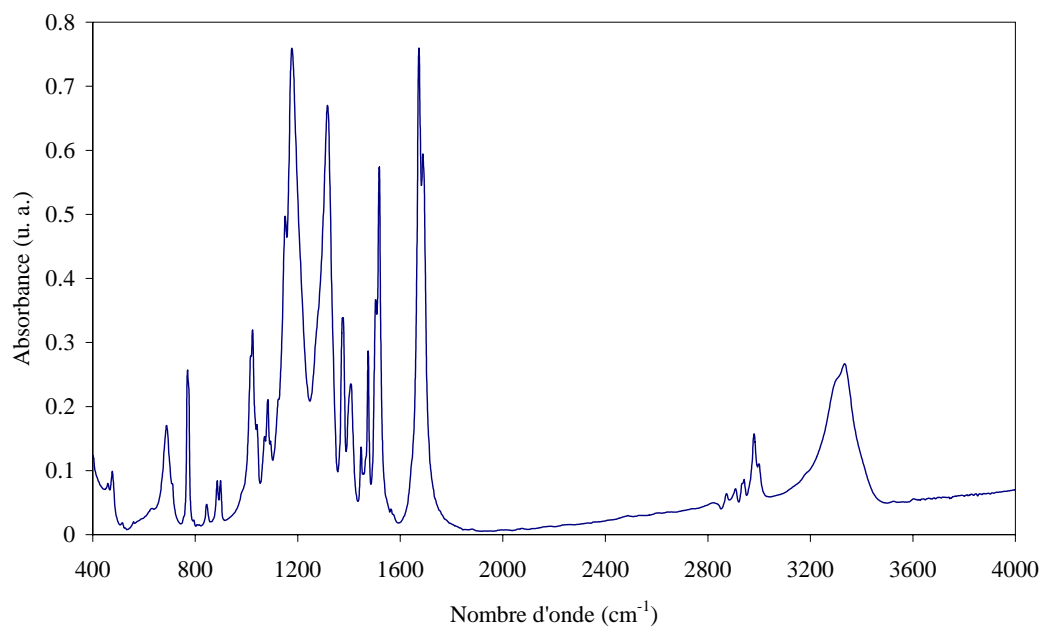


Diffusion Raman

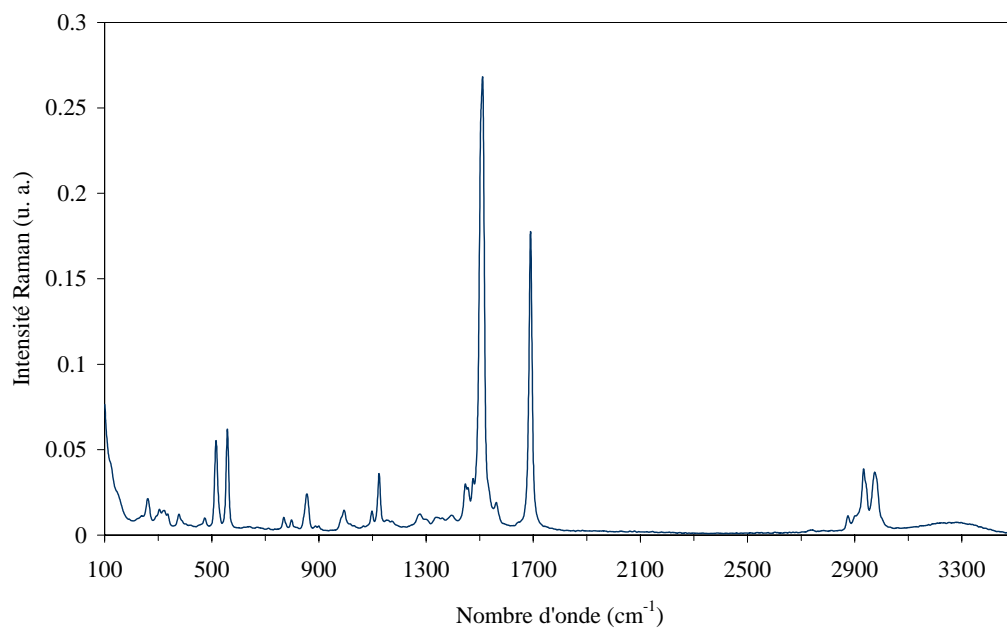


Thiophène dihydroxyde

Absorption infrarouge

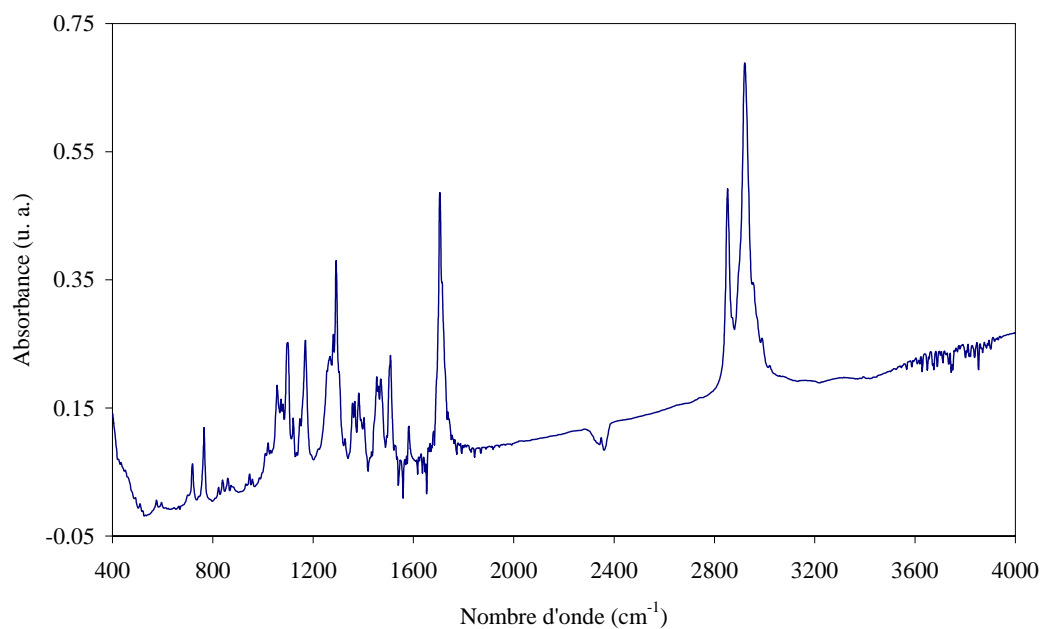


Diffusion Raman

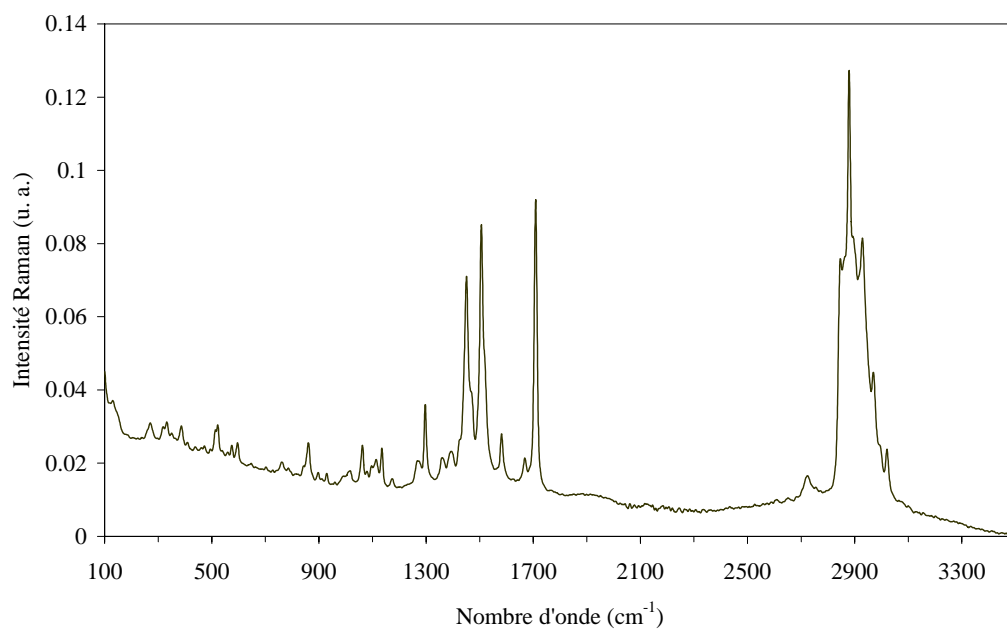


Diester de l'EDT-C₁₄

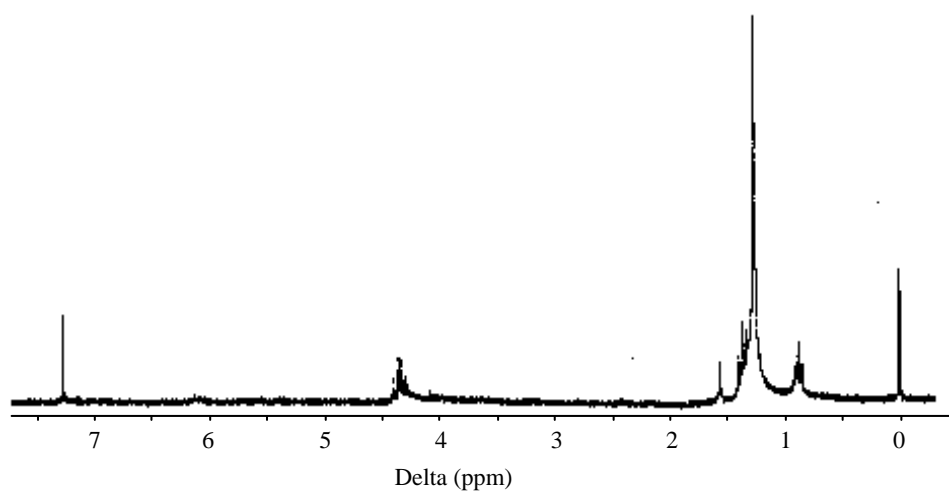
Absorption infrarouge



Diffusion Raman

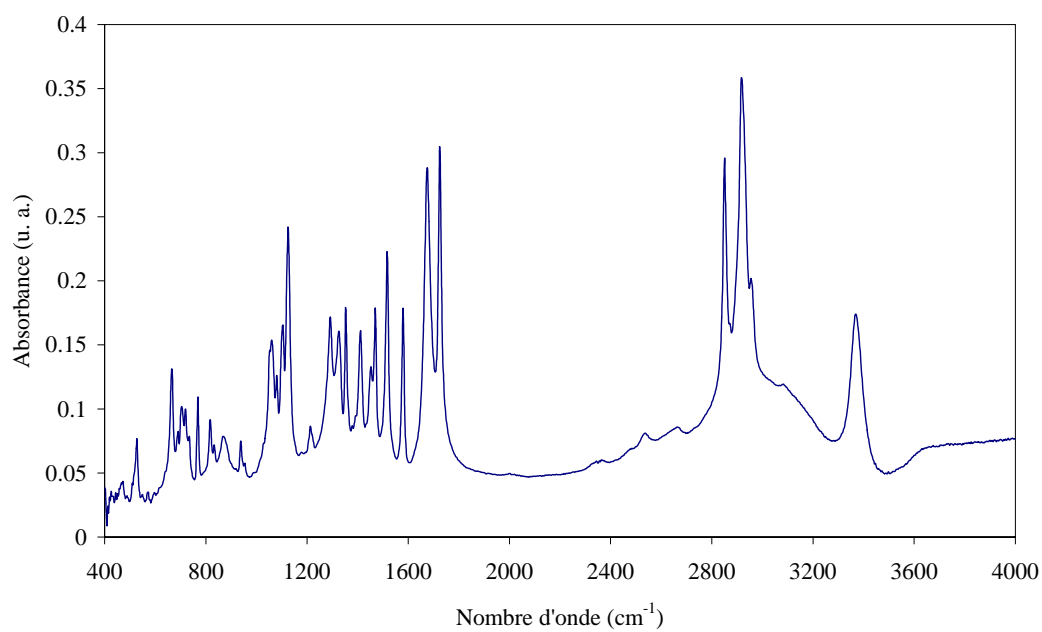


RMN du proton

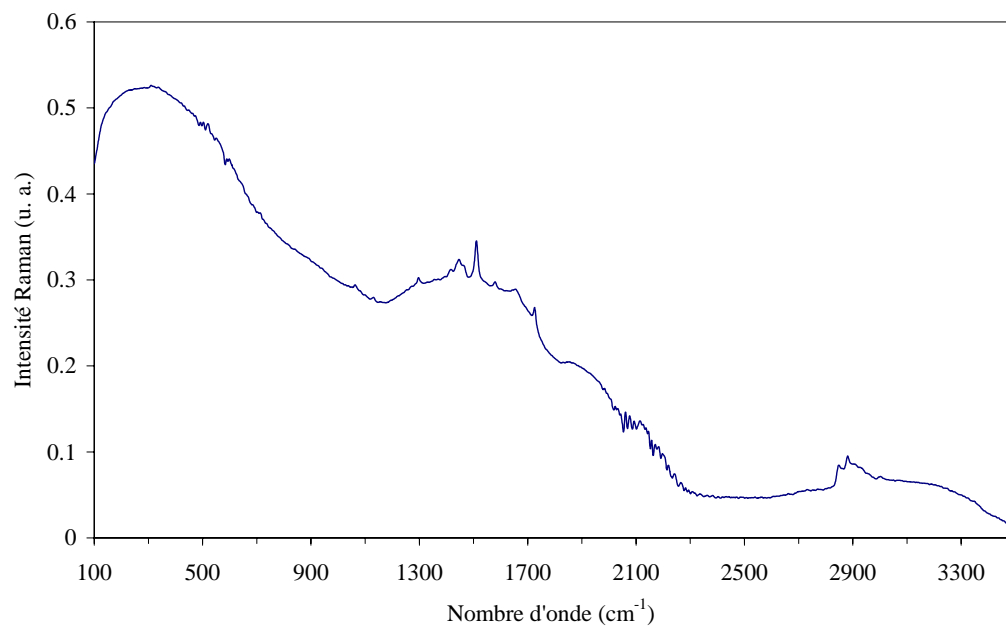


Diacide de l'EDT-C₁₄

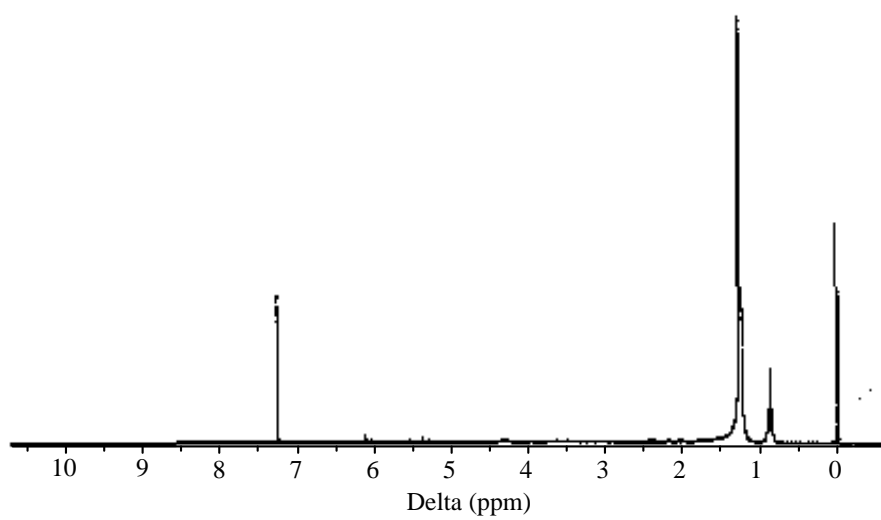
Absorption infrarouge



Diffusion Raman

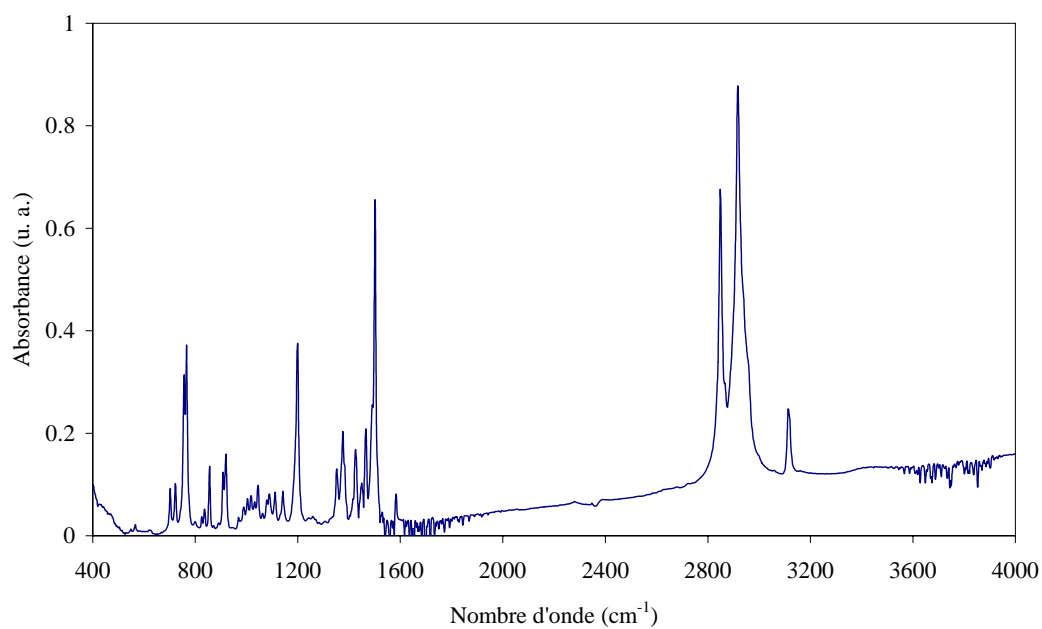


RMN du proton

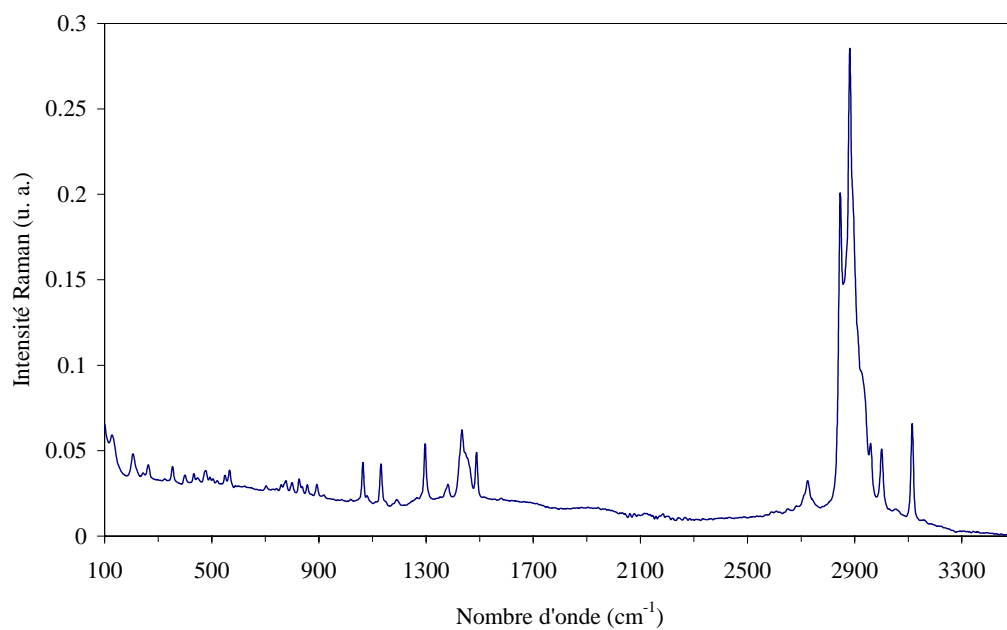


EDT-C₁₄

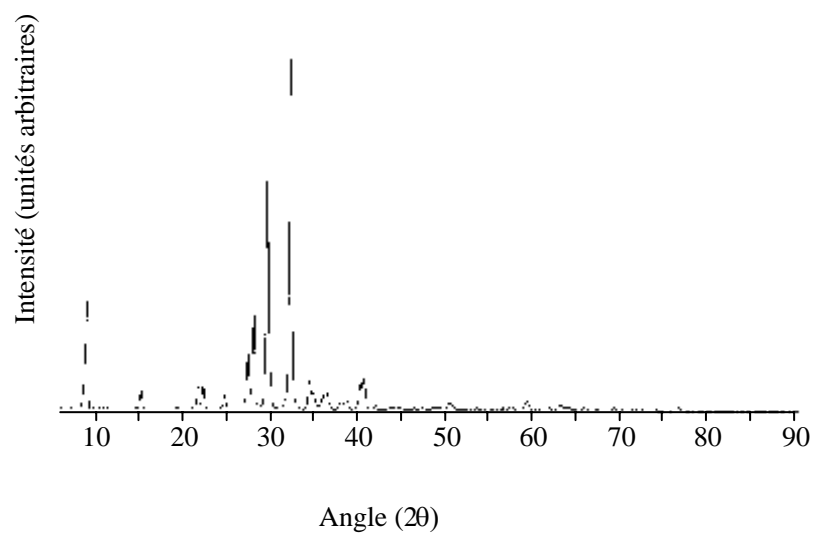
Absorption infrarouge



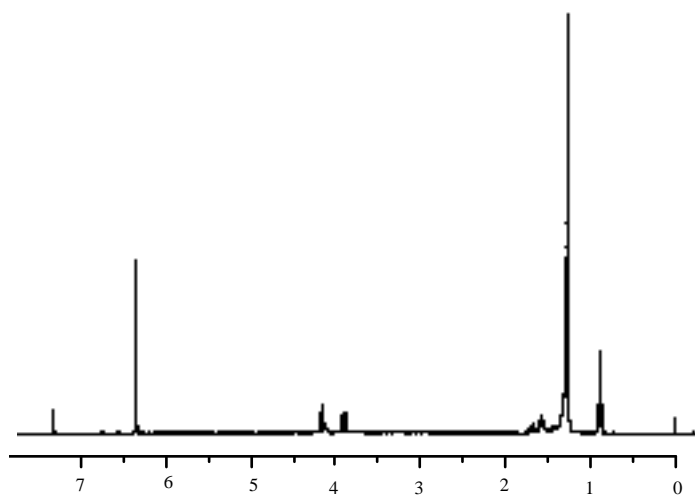
Diffusion Raman



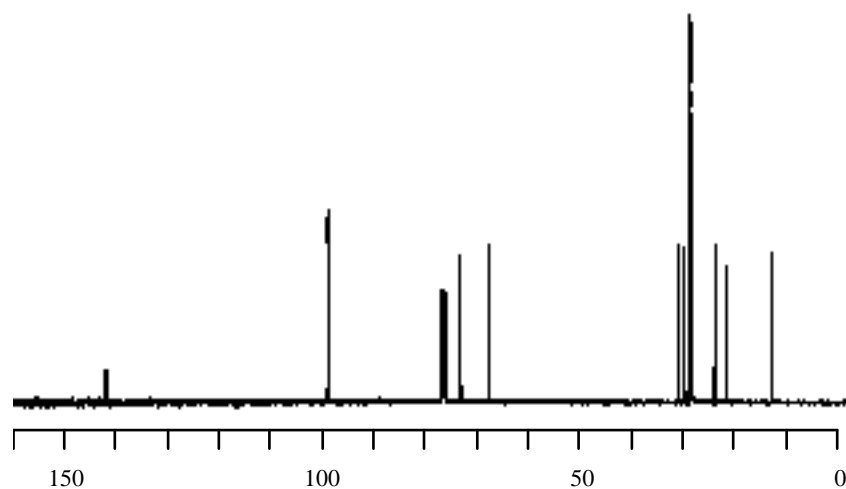
DRX



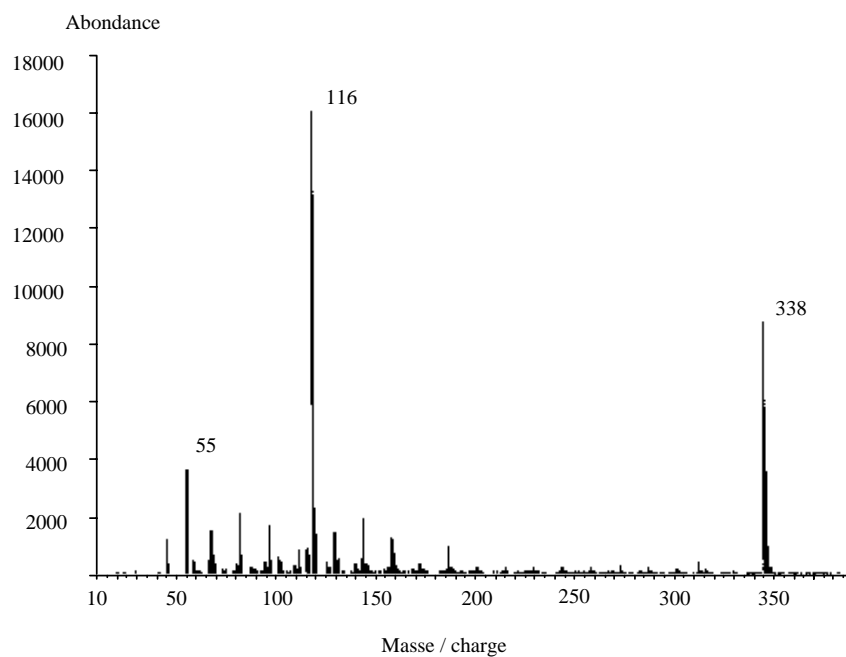
RMN du proton



RMN du carbone



Spectrométrie de masse



Etude des potentialités du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDT) et de ses dérivés à travers les spectroscopies optiques et vibrationnelles

Résumé : Les propriétés optiques et vibrationnelles du PEDT et de certains dérivés sont étudiées, au moyen de spectroscopies optiques : diffusion Raman, absorption infrarouge, absorption optique. Ces résultats permettent d'interpréter les modifications de structure électronique qui se produisent le long de la chaîne polymère lors du dopage électrochimique, et d'en proposer un mécanisme.

Nous présentons tout d'abord une étude optique du polymère synthétisé par voie électrochimique, puis celle des propriétés d'un polymère résultant d'une synthèse chimique. Nous présentons également l'étude du polymère synthétisé à l'état neutre.

Ensuite sont présentées la synthèse d'un composé intrinsèquement soluble, comportant une chaîne alkyle avec 14 carbones, et l'étude de ses propriétés optiques, afin de dégager l'influence de la chaîne latérale sur ces propriétés.

Des calculs de dynamique moléculaire sont effectués afin de permettre une interprétation en termes de modes de vibrations de ces expériences, ce qui conduit alors à la proposition d'un mécanisme d'oxydation des polymères.

L'étude de l'influence du groupement latéral sur les propriétés du polymère a été poursuivie sur d'autres dérivés comportant cette fois-ci une chaîne alkoxy.

Enfin, nous présentons la synthèse de nanotubes de PEDT ainsi que les premiers résultats obtenus dans cette nouvelle orientation.

Mots-clés : Spectroscopies optiques, diffusion Raman, poly(3,4-éthylènedioxythiophène), PEDT et dérivés, nanofils

Study of properties of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT) and derivatives by means of optical and vibrational spectroscopies

Summary : The optical and vibrational properties of PEDT and some of its derivatives are studied, by means of optical spectroscopies : Raman scattering, infrared absorption and optical absorption. These results allow to interpret the modifications occurring in the electronic structure along the polymer chain during the doping process. We then propose a mechanism for these modifications.

Firstly, we study the optical properties of the electrochemically synthesized polymer, and then those of the chemically prepared polymer. We also present the study of the polymer obtained in its neutral state.

Secondly, we report the synthesis of a 14 carbons alkylated derivative, which is intrinsically soluble. We study its optical properties, in order to observe the influence of the side chain on these properties.

Vibrational calculations are carried out to interpret our experiments in terms of vibration modes and to propose a mechanism which could depict the polymer oxidation process.

The influence of the lateral substituant on the properties of the polymer was further investigated by studying alkoxy derivatives of the PEDT.

In a final part, we present a new utilization of PEDT : synthesis and first characterization results of polymer nanotubes.

Keywords : Optical spectroscopies, Raman scattering, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDT and derivatives, nanowires